

# REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

|  |  |   |                                      |
|--|--|---|--------------------------------------|
| 1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)   | 2. REPORT DATE<br>18 June 1998                               | 3. REPORT TYPE AND DATES COVERED<br><br>Conference Proceedings    |                                      |
| 4. TITLE AND SUBTITLE<br><br>Rhenium, Molybdenum, Tungsten—Prospects for Production and Industrial Applications  |  | 5. FUNDING NUMBERS<br><br>F61775-98-WE033                         |                                      |
| 6. AUTHOR(S)<br><br>Conference Committee   |  |   |                                      |
| 7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)<br><br>State Research Centre of Russia<br>s/b 20,13, Acad.Korolyov stz.<br>Moscow 129515<br>Russia  |  | 8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER<br><br>N/A               |                                      |
| 9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)<br><br>EOARD<br>PSC 802 BOX 14<br>FPO 09499-0200   |  | 10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER<br><br>CSP 98-1050 |                                      |
| 11. SUPPLEMENTARY NOTES  |  |   |                                      |
| 12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT<br><br>Approved for public release; distribution is unlimited.  |  | 12b. DISTRIBUTION CODE<br><br>A                                   |                                      |
| 13. ABSTRACT (Maximum 200 words)<br><br>The Final Proceedings for Rhenium, Molybdenum, Tungsten—Researches, Production and Use, 21 April 1998 - 23 April 1998<br><br>This is an interdisciplinary conference. Topics include:<br>Use of rhenium, molybdenum and tungsten in the production of structural alloys<br>Application of rhenium, molybdenum and tungsten alloys in aerospace structures<br>Metallurgy of extraction and production |  |   |                                      |
| 14. SUBJECT TERMS<br><br>EOARD, Materials, Metallurgy, Structural Materials  |  | 15. NUMBER OF PAGES<br>112  |                                      |
|  |  | 16. PRICE CODE<br>N/A   |                                      |
| 17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT<br><br>UNCLASSIFIED  | 18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE<br><br>UNCLASSIFIED | 19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT<br><br>UNCLASSIFIED       | 20. LIMITATION OF ABSTRACT<br><br>UL |

NSN 7540-01-280-5500

Standard Form 298 (Rev. 2-89)  
Prescribed by ANSI Std. Z39-18  
298-102

Государственный научный центр  
Российской Федерации  
Государственный научно-исследовательский  
институт цветных металлов



«ГИНЦВЕТМЕТ»

Журнал  
«Цветные металлы»



## РЕНИЙ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Тезисы докладов Международной  
научно-технической конференции

CSP-98-1050

DTIC Copy

Distribution A:

Approved for public release  
distribution is unlimited.



## RHENIUM, MOLYBDENUM, TUNGSTEN

### PROSPECTS FOR PRODUCTION AND INDUSTRIAL APPLICATIONS

Theses of Papers of International Scientific and  
Practical Conference

Москва 1998

Государственный научный центр  
Российской Федерации  
Государственный научно-исследовательский  
институт цветных металлов



"ГИНЦВЕТМЕТ"

Журнал  
"Цветные металлы"



**РЕНИЙ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ -  
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА И  
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Тезисы докладов Международной  
научно-технической конференции



**RHENIUM, MOLYBDENUM, TUNGSTEN -  
PROSPECTS FOR PRODUCTION AND  
INDUSTRIAL APPLICATIONS**

Theses of Papers of International Scientific and  
Practical Conference

**20060425022**

Москва-1998

AQ F06-07-3642

**Участники и организаторы конференции  
выражают благодарность  
за поддержку**

- ◆ **Департаменту экономики металлургического комплекса Министерства экономики РФ**
- ◆ **Российской Академии Естественных наук**
- ◆ **Российской Инженерной Академии,**

а также

**ЕВРОПЕЙСКОМУ ОФИСУ ВВС США  
ПО АЭРОКОСМИЧЕСКИМ  
ИССЛЕДОВАНИЯМ  
И РАЗРАБОТКАМ (EOARD)**

**ОФИСУ США ПО ИССЛЕДОВАНИЯМ  
ДЛЯ ВМС В ЕВРОПЕ**

## УВАЖАЕМЫЕ ДАМЫ И ГОСПОДА!

Я рад приветствовать участников конференции "Рений, молибден, вольфрам - перспективы производства и промышленного применения", на которой будут обсуждены проблемы, связанные с расширением сырьевых источников рения, молибдена и вольфрама, рассмотрены технологии их извлечения в товарные формы (металлы и соединения), технологии производства конструкционных материалов и сплавов, а также катализаторов для химических реакций на основе этих металлов; новые области и перспективы использования.

Гинцветмет - один из организаторов конференции, является основоположником отечественной металлургической науки в области цветных металлов. В 1998 году институт будет праздновать свое 80-летие. По нашим технологиям, разработанным специалистами Гинцветмета, работают большинство обогатительных фабрик и заводов цветной металлургии России и стран СНГ. В последние годы институт уделяет большое внимание производству приоритетных и конструкционных металлов.

Другим организатором конференции является журнал "Цветные металлы". Журнал существует уже 70 лет, широко известен как в России, так и за рубежом. Более 20 лет журнал издается на английском языке и распространяется издательством "Allerton Press", США. Ученые Гинцветмета тесно сотрудничают с журналом, публикуют на его страницах новейшие разработки и работают в редколлегии журнала.

Большой вклад в успех нашей конференции внесли Европейский офис BBC США по аэрокосмическим исследованиям и разработкам и Офис США по исследованиям для ВМС в Европе, за что я хотел бы выразить им признательность и благодарность.

Желаю участникам конференции плодотворной и успешной работы, надеемся, что конференция послужит установлению деловых контактов ученых и производственников с потенциальными инвесторами.



Андрей Тарасов

Генеральный директор  
ГНЦ РФ "Гинцветмет",  
академик Международной и  
Российской инженерных,  
академий, д.т.н., I-й зам.  
главного редактора журнала  
"Цветные металлы"

## С О Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

### I СЕКЦИЯ. СЫРЬЕ И ОБОГАЩЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Разработка и эксплуатация экстракционного процесса извлечения рения из урановых руд Навойского ГМК<br>Н.М.Мещеряков.....   | 12 |
| Проблемы переработки перспективного ренийсодержащего нетрадиционного сырья<br>А.М.Чекмарев, И.Д.Трошкина, Д.Г.Петров,<br>Ю.А.Кресова.....                                  | 13 |
| Вулканические газы - новый сырьевой источник рения<br>Ф.И.Шадерман,А.А.Кременецкий.....  | 13 |
| О попутном извлечении рения при подземном выщелачивании (ПВ) урана<br>В.В.Кротков, Ю.В.Несторов, Л.И.Рузин,<br>М.Ф.Шереметьев.....   | 14 |
| Попутное извлечение рения при переработке молибденитовых и медно-никелевых концентратов с помощью селективных ионитов<br>А.А.Блохин, А.А.Копырин.....                      | 14 |
| Совершенствование технологии обогащения медно-молибденовых руд месторождения "Эрдэнэтийн-Овоо"<br>С.Давааням, И.Ш.Сатаев, Ж.Баатархуу,<br>А.М.Десятов, М.И.Херсонский..... | 15 |
| Перспективы применения мембранных методов для переработки ренийсодержащих растворов<br>И.Д.Трошкина, А.М.Чекмарев, А.Б.Майборода,<br>Д.Г.Петров, В.Ф.Малыхин.....          | 16 |
| Гидрометаллургическое извлечение рения и молибдена из техногенного сырья<br>А.Г.Холмогоров, О.П.Калякина, О.Н.Кононова,<br>С.В.Качин.....                                  | 17 |

|  |    |
|--|----|
| Продукты вулканической деятельности - сырье для производства рения и других металлов<br>Г.С.Штейнберг.....   | 17 |
| Изучение поведения молибдена и рения при переработке свинецсодержащих промпродуктов<br>Т.Н.Грейвер, Е.Э.Сергеева, Т.Н.Вергизова, И.Г.Зайцева.....  | 18 |
| Ионообменные процессы глубокого разделения и очистки молибдена и вольфрама<br>А.А.Блохин, А.А.Копырин, Э.А.Пирматов, И.С.Асадов.....   | 19 |
| Экстракционные методы переработки техногенного ренийсодержащего сырья<br>В.Ф.Травкин, Н.Е.Некорошев.....   | 19 |
| Разработка и испытания технологии экстракционного извлечения рения из растворов сульфатизации свинцовых пылей<br>Г.К.Кулмухамедов, Л.М.Копанев, И.Ю.Флэйтлих, Г.Л.Пашков, А.И.Холькин..... | 20 |
| Разработка, освоение и усовершенствование экстракционной технологии получения паравольфрамата аммония<br>Г.П.Гиганов, В.Г.Гиганов.....   | 21 |
| Утилизация хвостов обогатительной фабрики Ингичкинского вольфрамового рудника<br>А.Б.Ежков, Х.Т.Шарипов, И.О.Шнель.....  | 22 |
| Организация производства извлечения рения и других ценных компонентов из вторичного сырья<br>А.В.Елютин, М.В.Истрашкина, З.А.Передереева, М.Н.Бутова.....                                  | 23 |
| Редкометальное производство и минеральные ресурсы Узбекистана<br>Х.Т.Шарипов, Е.И.Николаева, М.А.Кажихин.....  | 23 |

|   |    |
|---|----|
| Проблемы и состояние комплексной<br>переработки рудного и технологического<br>сырья редких металлов<br>Х.Т.Шарипов..... | 24 |
|---|----|

## II СЕКЦИЯ. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

|   |    |
|---|----|
| Современное состояние и перспективы<br>развития вольфрамо-молибденовой отрасли<br>в странах СНГ<br>Э.И.Гедгагов, А.Д.Бессер.....                                  | 26 |
| Перспективы металлотермии в получении<br>тугоплавких рассеянных металлов и их<br>соединений<br>В.В.Лазаренко, А.П.Паршин,<br>В.В.Шаталов.....                     | 27 |
| Непрерывнодействующий аппарат для<br>водородного восстановления порошков<br>тугоплавких металлов<br>М.М.Спивак, В.Е.Храпунов, А.Т.Шоинбаев,<br>Ж.А.Акимжанов..... | 27 |
| Производство тугоплавких металлов с<br>использованием сорбционных процессов<br>В.А.Пеганов, А.Н.Васкаков, Т.В.Молчанова,<br>Т.П.Харина.....                       | 28 |
| Новые направления в технологии первич-<br>ной переработки вольфрамовых концентратов<br>А.С.Медведев.....  | 28 |
| Извлечение рения и осмия при обжиге молиб-<br>денового промпродукта<br>Т.Н.Грейвер, Е.В.Попков, В.М.Пилецкий,<br>Ю.Н.Цой, Б.П.Руденко.....                        | 29 |
| Технология извлечения рения из растворов<br>с его предельно низким содержанием<br>В.И.Волк, А.Ю.Вахрушин, А.Д.Бессер.....   | 30 |

|  |    |
|--|----|
| Оптимизация разбавителя для извлечения<br>рения (VII) экстракцией триалкиламины<br>В.И.Волк, А.Ю.Вахрушин.....   | 31 |
| О некоторых процессах в производстве<br>соединений вольфрама<br>Н.Н.Ракова, А.В.Бальзовский, Л.М.Леонова,<br>В.К.Румянцев.....   | 32 |
| Технология и аппаратура процесса непрерыв-<br>ного гидротермального осаждения триоксида<br>молибдена из растворов его солей<br>А.Т.Шоинбаев, Г.А.Трушин,<br>А.Ю.Дадабаев.....  | 33 |
| Исследование процессов комплексной<br>переработки концентратов и отходов<br>тугоплавких металлов<br>В.А.Красильников, Г.Г.Андреев,<br>Ф.А.Ворошилов, Т.И.Гузеева,<br>А.С.Левшанов, Ю.Ф.Кобзарь, А.Н.Качаев,<br>В.П.Шедиков, Т.С.Зайцева, В.П.Столбов.. | 33 |
| Ресурсосберегающая технология производ-<br>ства соединений вольфрама<br>Г.В.Веревкин.....  | 34 |
| Технология переработки вольфрамосодержа-<br>щих отходов<br>В.А.Красильников, Г.Г.Андреев,<br>Ф.А.Ворошилов, Т.И.Гузеева, А.С.Левшанов,<br>Ю.Ф.Кобзарь, А.К.Ледовских, А.Н.Качаев,<br>В.П.Шедиков, Э.О.Портнягина.....                                  | 35 |
| Некоторые направления экономии ресурсов<br>при гидрометаллургической переработке<br>вольфрамовых продуктов<br>Л.И.Клячко, В.Н.Глушков,<br>В.К.Румянцев.....  | 35 |
| Внедрение на УзКТЖМ ионообменной техно-<br>логии очистки растворов вольфрамата аммония<br>от молибдена<br>Э.А.Пирматов, А.А.Блохин.....  | 36 |

|   |    |
|---|----|
| Подготовка шеелитового концентратата перед гидрометаллургическим переделом с целью повышения степени извлечения вольфрама Э.А.Пирматов.....         | 37 |
| Комплексная утилизация промышленных стоков гидрометаллургического производства вольфрама и молибдена в условиях УзКТЖМ Э.А.Пирматов.....            | 37 |
| Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в гидрометаллургии вольфрама Э.А.Пирматов, Б.Д.Дюсебеков.....  | 38 |
| Экспрессное определение молибдена в технологических растворах с использованием производной спектрофотометрии Ю.В.Демин.....                         | 39 |
| Экспресс-анализ природных и технологических материалов на содержание рения Л.В.Борисова, Ю.В.Демин, О.В.Божков.....                                 | 39 |
| Основные предпосылки совершенствования гидрометаллургических процессов переработки молибденсодержащего сырья А.Е.Воробьев, В.В.Хабиров.....         | 40 |
| Разработка унифицированного метода определения рения в многокомпонентных оксидных композициях Д.В.Дробот, А.В.Беляев, В.А.Кутвицкий, А.П.Рысов..... | 41 |

### **III СЕКЦИЯ. СПЛАВЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.**

|  |    |
|--|----|
| Химические аспекты производства непровисающей вольфрамовой нити методами порошковой металлургии Х.-И.Лунк..... | 42 |
| Принципы разработки сплавов рения К.Б.Поварова, М.А.Тылкина.....   | 43 |

|  |    |
|--|----|
| Рений в жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газовых турбин<br>Е.Н.Каблов, Н.В.Петрушин, Н.Г.Орехов,<br>Г.М.Глезер.....   | 44 |
| Конструкционные материалы на основе монокристаллов молибдена, вольфрама, ниobia<br>А.А.Ястребков.....  | 44 |
| Порошковые тугоплавкие материалы для высокотемпературной техники<br>И.О.Ершова, Ю.В.Манегин.....   | 45 |
| Разработка высокотемпературных (1800-1900°С) молибденовых нагревателей с защитными покрытиями<br>Ю.А.Васанов, Г.М.Воронин, А.И.Еремина,<br>В.В.Конокотин, А.В.Кузнецов, Е.В.Сивакова.. | 46 |
| Сплавы на основе молибдена без покрытий и с покрытиями, применение их в народном хозяйстве и перспективы развития<br>Г.М.Воронин, Е.В.Сивакова.....                                    | 47 |
| Принципы создания сплавов на основе вольфрама<br>К.Б.Поварова.....   | 48 |
| Высокочистые монокристаллы вольфрама и молибдена<br>Г.С.Бурханов.....  | 48 |
| Рениевые катализаторы в процессах риформинга, метатезиса и перспективы их использования<br>М.А.Ряшенцева.....  | 49 |
| Совершенствование технологии и перспективы развития производства изделий из тугоплавких металлов<br>И.Г.Роберов, П.А.Корчагин.....   | 50 |
| Технология по производству продукции с использованием металлического рения<br>А.А.Семин, С.В.Степанов, Е.А.Юдин,<br>В.С.Шилкин.....  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Разработка и внедрение сквозной технологии производства вольфрамовой проволоки из шеелитового концентрата (в том числе создание нового поколения волочильного оборудования)</b><br>Э.А.Пирматов, В.В.Гончарова,<br>В.В.Хайдаров.....                         | 51 |
| <b>Новые технологии получения перспективных тугоплавких композиций на основе вольфрама</b><br>А.Ф.Пузряков, Н.К.Прокопенко,<br>И.П.Соколов.....   | 52 |
| <b>Определение рения в сплавах методом электронного параметрического резонанса</b><br>Л.В.Борисова, Ю.Н.Дубров.....   | 52 |
| <b>Методы "мягкой химии" в технологии получения материалов на основе рения, молибдена и вольфрама</b><br>Д.В.Дробот, Г.А.Сейсенбаева, В.Г.Кесслер..   | 53 |
| <b>Возможности высокотемпературного гальванопластического метода изготовления изделий из рения и молибдена</b><br>О.Н.Виноградов-Жабров, А.М.Молчанов,<br>Л.М.Минченко, М.Ф.Волков, Г.А.Панов,<br>В.А.Межуев, Г.Г.Потоскаев, В.И.Калантырь,<br>В.С.Курсков..... | 54 |
| <b>Технологические аспекты получения пленок, сплавов, соединений и металлов группы вольфрам, рений и молибден для микроэлектроники</b><br>Н.Ю.Юсипов.....   | 55 |
| <b>Нанесение покрытий из платиновых металлов на тугоплавкие металлы с помощью летучих фторидов</b><br>Э.Г.Раков, М.И.Никитин.....   | 55 |
| <b>Исследование и моделирование взаимодействия элементов в слоистых композиционных материалах на основе тугоплавких металлов</b><br>Е.М.Слюсаренко.....   | 56 |

стр.

|   |    |
|---|----|
| Нанокристаллическое термическое упрочнение твердых сплавов ВК с модифицированием поверхности SiC<br>А.Н.Чеховой, В.М.Бычков.....                      | 57 |
| Получение поли- и монокристаллических вольфрамовых изделий электролизом расплавленных солей<br>А.М.Молчанов, Н.О.Есина,<br>О.Н.Виноградов-Жабров..... | 57 |
| Определение фазовых равновесий в системе Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W при 1375 К<br>Е.М.Слюсаренко,Э.Ю.Керимов,<br>В.М.Софьян, А.Е.Частухин.....                | 58 |

# I СЕКЦИЯ

## СЫРЬЕ И ОБОГАЩЕНИЕ

### РАЗРАБОТКА И ЭКСПЛУАТАЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ УРАНОВЫХ РУД НА ВОЙСКОМ ГМК

Н.М. Мещеряков

Всероссийский научно-исследовательский  
институт химической технологии, Москва

Развитие гидрометаллургических методов переработки урановых руд в 70-80-х годах привело к созданию новых технологий комплексного использования сырья.

Для извлечения рения из урановых руд и растворов подземного выщелачивания урана на Навойском ГМК разработана оригинальная технологическая схема и нестандартное экстракционное оборудование, позволяющие селективно извлекать рений из растворов с содержанием от 0,1 до 0,3 мг/л. Технология включает процессы селективной резэкстракции рения из экстракционной смеси основного уранового производства с последующим экстракционным концентрированием и отделением от урана и молибдена. Полученные черновые кристаллы перрената аммония подвергают двойной перекристаллизации с промывкой этиловым спиртом. Применение электродиализа обеспечило чистоту кристаллов перрената аммония марки АР-О.

Мощность установки позволяет получать от 1,5 до 2,0 тонн перрената аммония в год, в зависимости от содержания рения в урановом сырье, поступающем на гидрометаллургический завод.

**ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ  
ПЕРСПЕКТИВНОГО РЕНИЙ-  
СОДЕРЖАЩЕГО НЕТРАДИЦИОННОГО  
СЫРЬЯ**

А.М.Чекмарев, И.Д.Трошкоина, Д.Г.Петров,  
Ю.А.Кресова

Российский химико-технологический университет  
им.Д.И.Менделеева, Москва

Рассмотрены гидрометаллургические способы извлечения рения из промпродуктов и отходов, образующихся при комплексной переработке некоторых видов перспективного нетрадиционного сырья (отработанной промывной серной кислоты, сточных и оборотных вод, сливов сгустителей, углеродсодержащего сырья - битуминозных горючих сланцев, высоковязких нефтей и природных битумов, твердых битумов).

Разработаны и с положительным результатом испытаны на реальных продуктах принципиальные технологические схемы извлечения рения из этих сырьевых источников.

**ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ - НОВЫЙ  
СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕНИЯ**

Ф.И.Шадерман, А.А.Кременецкий

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва

На примере вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские о-ва) оценены ресурсы Re в новом сырьевом источнике редких металлов - вулканических газовых выбросах. Они составляют п.10 тонн/год и представляют большой практический интерес. Разработана технология извлечения Re и сопутствующих редких металлов (In, Ge, Bi и др.), использующая поглощение металлов из газовой фазы природными минеральными сорбентами, выполнена ее опережающая экономическая оценка, которая показала возможность достижения высокой экономической эффективности производства.

Приведены данные о содержании рения и других редких металлов в газовых выбросах вулканов мира. Обсуждены перспективы использования нового источника редкометального сырья.

## О ПОПУТНОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕНИЯ ПРИ ПОДЗЕМНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ (ПВ) УРАНА

В.В.Кротков, Ю.В.Нестеров, Л.И.Рузин,  
М.Ф.Шереметьев

АО “Атомредметзолото”, Москва  
Всероссийский научно-исследовательский  
институт химической технологии, Москва

Апробированы эффективные экстракционная и сорбционная технологии попутного извлечения рения из растворов ПВ урана, содержащих 0,1-0,5 мг/дм<sup>3</sup> Re.

В качестве экстрагента использовалась смесь ТАА и ТБФ в разбавителе. Сорбентами служили аниониты АМ-п, АМП и активированный уголь. Извлечение Re из растворов активированным углем составило 90-95% при степени его концентрирования 400-500.

Элюирование Re с анионитов проводилось растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в режиме экстракционной десорбции, а с активированного угля - аммиаком с последующим концентрированием с помощью амфолитов ВП-14КР или ВП-18КР.

Готовая продукция - перренат аммония.

## ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ПРИ ПЕ- РЕРАБОТКЕ МОЛИБДЕНИТОВЫХ И МЕД- НО-НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПО- МОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНЫХ ИОНИТОВ

А.А.Блохин, А.А.Копырин

Санкт-Петербургский государственный техноло-  
гический институт

При переработке молибденитовых концентратов по азотокислотной схеме содержащийся в них рений концентрируется в нитратно-

сульфатных маточных растворах, а при переработке медно-никелевых концентратов по пиromеталлургической технологии - в промывной серной кислоте систем мокрой газоочистки. Изучены избирательные свойства по отношению к рению различных сильно- и слабоосновных анионитов гелевой и пористой структуры при сорбции его из указанных растворов. Выявлен слабоосновный анионит, не уступающий по избирательности к рению и емкостным характеристикам лучшим сильноосновным анионитам, и при этом регенерируемый растворами аммиака. Показана возможность его использования для глубокого извлечения рения из сернокислотных и азотно-сернокислотных молибденсодержащих растворов.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ  
РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
“ЭРДЭНЭТИЙН-ОВОО”**

С.Давааням, И.Ш.Сатаев, Ж.Баатархуу,  
А.М.Десятов\*, М.И.Херсонский\*

Совместное предприятие “Эрдэнэт”, Монголия  
\*ГНЦ РФ Государственный научно-  
исследовательский институт  
цветных металлов “Гинцветмет”, Москва

Ежегодный объем производства молибдена на СП “Эрдэнэт” составляет 2 тыс.тонн. Технологическая схема переработки руд на обогатительной фабрике включает коллективный цикл флотации с получением медно-молибденово-пиритного продукта, его окислительную пропарку (после сгущения) в известковой среде при температуре 80-90°C в течение 60-90 мин, флотацию молибдениита после отмычки, доводку пенного продукта молибденовой флотации с применением сернистого натрия (8 перечисток), флотацию минералов меди из камерного продукта контрольной молибденовой флотации при депрессии пирита известью.

Принятая схема обеспечивает получение новых технологических показателей при относительном содержании меди в виде первичных сульфидов не более 40%. В соответствии с планом

горных работ в ближайшие годы ожидается увеличение доли первичных руд, в связи с чем на комбинате проводятся исследования по совершенствованию технологии их переработки.

Лабораторными и полупромышленными испытаниями на ряде проб руды показана возможность получения богатых по меди медно-молибденовых концентратов в цикле коллективной флотации с применением селективных по отношению к пириту собирателей (изопропиловый аэрофлот, S-703) вместо бутилового ксантогената.

В настоящее время начаты подготовительные работы к проведению промышленных испытаний разработанной технологии на одной из секций фабрики.

### **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ**

И.Д.Трошкина, А.М.Чекмарев, А.Б.Майборода,  
Д.Г.Петров, В.Ф.Малыхин

Российский химико-технологический университет  
им.Д.И.Менделеева, Москва  
Жезказган Редмет, Республика Казахстан

Для селективного извлечения и концентрирования рения из сложных многокомпонентных систем опробованы мембранные методы, в частности, метод комплексообразования - ультрафильтрации (КОУФ), основанный на введении в раствор полизэлектролита (ПЭ), образующего комплекс с целевым компонентом, и последующей его ультрафильтрации. Предварительно изучена агрегативная устойчивость ПЭ в водных системах при введении анионов. Определены концентрации анионов, при которых ПЭ начинает коагулировать. Изучено влияние внешних факторов-рН среды, соотношение ПЭ к перренат-иону, поведение примесей на разделительные характеристики процесса КОУФ. Определены режимы регенерации ПЭ. Изучено влияние числа циклов извлечение-регенерация на степень извлечения рения. Разработаны и с положительным эффектом испытаны принципиальные технологические схемы

извлечения рения из сточных и оборотных вод, а также сливов сгустителей двух предприятий.

## **ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

А.Г.Холмогоров, О.П.Калякина, О.Н.Кононова,  
С.В.Качин

Красноярский государственный университет  
Институт химии и химической технологии  
СО РАН, Красноярск

Исследованы технологические процессы сорбционного концентрирования рения на анионитах непористой и пористой структуры с гетероциклическими аминами и извлечения молибдена на анионитах макропористой структуры на основе сополимеров с длинноцепочечными сшивающими агентами и полиаминов, которые широко апробированы на промышленных растворах с различным солевым фоном с получением чистых солей рения и молибдена. Аниониты марок АН-82, АН-105, АН-106, АН-108 можно рекомендовать для использования при создании промышленных установок по переработке рений-молибденового вторичного сырья гидрометаллургическими способами, а также при переработке первичного минерального сырья (в том числе вольфрамового).

## **ПРОДУКТЫ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ - СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РЕНИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ**

Г.С.Штейнберг

Институт вулканологии и геодинамики,  
Южно-Сахалинск

Результаты специальных геохимических, химико-технологических и геолого-экономических исследований позволили обосновать принципиальную возможность извлечения рения и других ценных компонентов из продуктов вулканической

деятельности вулкана Кудрявый на острове Итуруп (Курилы). Средняя концентрация рения в породах в зонах фумарольной активности равна 30 г/т. Одновременно определено в этих продуктах 23 компонента, в том числе впервые - La, Sm, Ag и Au. Исследования по выявлению новых зон минерализации продолжаются.

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДENA И  
РЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЕЦ-  
СОДЕРЖАЩИХ ПРОМПРОДУКТОВ**

Т.Н.Грейвер, Е.Э.Сергеева, Т.Н.Вергизова,  
И.Г.Зайцева

Санкт-Петербургский государственный горный  
институт  
(технический университет)

При водном выщелачивании конвертерных пылей медно-никелевого производства 5-30% Re и 25-40% Mo не извлекаются и остаются в свинец-содержащем кеке. Исследованы закономерности поведения редких элементов в процессах извлечения свинца хлоридными и щелочными растворами. Показана возможность оборота щелочных растворов с накоплением Mo. Для условий комбината "Североникель" предложена схема, предусматривающая объединение растворов водного и щелочного выщелачивания. Показано, что в объединенные растворы извлекается 99-100% Re и 97-100% Mo. Извлечение из растворов Mo и Re осуществляется путем последовательной селективной сорбции на анионитах.

**ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
ГЛУБОКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ  
МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА**

А.А.Блохин, А.А.Копырин, Э.А.Пирматов,  
И.С.Асадов

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных  
металлов, Чирчик

Разработаны и внедрены в промышленность ионообменные процессы очистки концентрированных растворов молибдата аммония от вольфрама и вольфрамата аммония от молибдена. Первый из них заключается в корректировке параметров исходного раствора и последующем пропускании его через колонну с анионитом, селективно сорбирующим вольфрам, второй - в обработке исходного раствора дозированными количествами сульфицирующего реагента для перевода молибдена в форму тиокомплексов и пропускании его через колонну с анионитом, селективно сорбирующим тиокомплексы молибдена. Применение разработанных процессов обеспечивает не менее, чем стократное снижение концентрации удаляемых компонентов в растворах и получение соответствующих солей с содержанием примесей элементов-аналогов  $n \cdot (10^{-4}-10^{-3})$  мас.%.

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

В.Ф.Травкин, Н.Е.Некорошев

ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов "Гинцветмет", Москва

При выщелачивании техногенного ренийсодержащего сырья могут быть получены солянокислые, азотнокислые, сернокислые либо щелочные растворы. Наиболее эффективным методом

селективного извлечения рения из подобных растворов является жидкостная экстракция.

На экстракцию рения помимо природы органического реагента влияют кислотность водной фазы, валентное состояние рения, природа и концентрация высаливателя, а также природа органического разбавителя.

Для экстракции рения из слабокислых водных растворов ( $\text{pH}=2\text{--}3$ ) наиболее целесообразно использование третичных или вторичных алифатических аминов.

Проведены испытания экстракционной технологии извлечения рения из отработанных катализаторов с получением металлического рения либо перрената аммония.

## РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТИЗАЦИИ СВИНЦОВЫХ ПЫЛЕЙ

Г.К.Кулмухамедов, Л.М.Копанев,  
И.Ю.Флейтлих\*, Г.Л.Пашков\*, А.И.Холькин\*\*  
АООТ "Институт Гидроцветмет", Новосибирск

\*Институт химии и химико-металлургических процессов СО РАН, Красноярск

\*\*Институт общей и неорганической химии РАН,  
Москва

При извлечении рения из сульфатно-хлоридных растворов свинцового производства жидкостной экстракцией триалкиламином (ТАА) процесс осложняется из-за совместного извлечения рения и кадмия.

Представлены результаты разработки технологии извлечения рения из хлоридно-сульфатных кадмиевых растворов, образующихся при переработке свинцовых пылей:

- исследована экстракция рения и кадмия смесями ТАА с различными органическими кислотами;

- определен оптимальный состав экстрагента для извлечения рения;

- показана возможность селективного разделения рения и кадмия на стадии реэкстракции;

- приведены результаты укрупнено-лабораторных и заводских испытаний технологии применительно к процессу переработки аглопылей Чимкентского свинцового завода.

Технология запатентована в Российской Федерации и Республике Казахстан.

## РАЗРАБОТКА, ОСВОЕНИЕ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ

Г.П.Гиганов, В.Г.Гиганов

ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов "Гинцветмет", Москва

Разработанная в институте "Гинцветмет" экстракционная технология извлечения вольфрама была внедрена на Нальчикском гидрометзаводе в 1985 г. и Кировградском заводе твердых сплавов - в 1996 г. В качестве экстрагента использован технический триалкиламин, содержащий 85% третичных аминов.

Учитывая серьезные недостатки применяемого экстрагента, был разработан и внедрен в производство на обоих заводах модифицированный экстрагент, который позволил:

- полностью исключить образование третьей фазы, снизить концентрацию экстрагента и кислоты на его зарядку в кислую форму;
- уменьшить концентрацию свободного экстрагента и соэкстракцию примесей, что привело к повышению качества конечной продукции.

Однако экстракция по-прежнему проводится из кислых растворов с pH 1,5-2, что вызывает коррозию оборудования и повышенный расход реагентов.

В результате приведенных исследований был найден экстрагент, извлекающий вольфрам при pH 5-5,5, что существенно упрощает эксплуатацию оборудования.

Разработана технология экстракции вольфрама непосредственно из содовых растворов автоклавного выщелачивания шеелитовых концентратов.

После извлечения вольфрама содовый раствор с примесями возвращается на автоклавное выщелачивание, при этом исключается применение кислот и значительно сокращается сброс солевых растворов.

## **УТИЛИЗАЦИЯ ХВОСТОВ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ ИНГИЧКИНСКОГО ВОЛЬФРАМОВОГО РУДНИКА**

А.Б.Ежков, Х.Т.Шарипов, И.О.Шнель

Республиканская организация "Спецсплав",  
Ташкент

Ингичкинская опытная методико-  
технологическая экспедиция,  
Республика Узбекистан

Отмечено, что переработка руд Ингичкинского вольфрамового месторождения привела к образованию значительного количества лежальных хвостов, содержание оксида вольфрама в которых составляет 0,07-0,08%.

Проведенные технологические и конъюнктурные исследования показали возможность и целесообразность гравитационного обогащения хвостов с получением вольфрамовых концентратов, пригодных для рентабельной переработки на УзКТЖМ.

Испытания на Ингичкинской обогатительной фабрике в непрерывном режиме технологической схемы, включающей три стадии обогащения: конусный сепаратор, 4-х дековой концентрационный стол СКО-30, концентрационный стол СКМ-7,5, магнитный сепаратор ЭБМ-1, позволили выбрать рациональный режим процесса, обеспечивший получение вольфрамового концентратата с содержанием вольфрамового ангидрида 25-30%.

Исследования по гидрометаллургической переработке полученного концентратата показали удовлетворительные результаты - извлечение вольфрама в раствор при автоклавно-содовом выщелачивании находилось в пределах 91-98%.

Технология обогащения лежальных хвостов ИВР внедрена в постоянную эксплуатацию.

## **ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ И ДРУГИХ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ**

А.В.Елютин, М.В.Истрашкина, З.А.Передереева,  
М.Н.Бутова

ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт  
редкометаллической промышленности  
"Гиредмет", Москва

Представлены данные об эффективных способах регенерации рения и других ценных компонентов из различных видов вторичного сырья (отходов алюмоплатинорениевых катализаторов и ренийсодержащих сплавов).

Показана экономическая целесообразность переработки вторичного ренийсодержащего сырья.

Для извлечения рения и платины из отработанных алюмоплатинорениевых катализаторов предложено несколько технологических решений, отличающихся как методом вскрытия, так и последующим извлечением рения и платины. Все технические решения гарантируют высокое извлечение как рения (93%), так и платины (98%).

Рассмотрены способы переработки отходов ренийсодержащих сплавов (как двойных, так и многокомпонентных) с извлечением рения и других ценных компонентов (никель, кобальт, tantal, вольфрам, молибден).

## **РЕДКОМЕТАЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ УЗБЕКИСТАНА**

Х.Т.Шарипов, Е.И.Николаева, М.А.Кажихин

Республиканская организация "Спецсплав"  
Институт минеральных ресурсов, Ташкент,  
Республика Узбекистан

Отмечено, что на современном этапе развития Республики Узбекистан приоритетным направлением является проблема формирования, использования и воспроизводства минерально-сырьевой базы редких металлов и рассеянных элементов и

значительного роста их производства для увеличения внутреннего потребления и экспорта.

Для решения задач в области редкометального сырья Государственным комитетом геологии проведен анализ и выявлены перспективы развития отечественной базы РЭ, разработаны научные основы прогноза, поисков и оценки РМ объектов, изучены минералого-геохимические особенности месторождений, включая нетрадиционные типы.

Показано, что Республика Узбекистан по ряду редких металлов и рассеянных элементов обладает значительным резервом запасов, а по ресурсам молибдена и рения входит в десятку ведущих стран мира и занимает 3-4 место в СНГ. Высока обеспеченность разведанных запасов, их соотношение с эксплуатируемыми запасами составляет 3:1.

В настоящее время основным сырьем для получения молибдена и рения служат молибденовые концентраты уникальных комплексных медно-порфировых месторождений Алмалыкского рудного района. Переработку руд, содержащих более 10 попутных компонентов, производит Алмалыкский горно-металлургический комбинат. Однако качественная характеристика запасов РЭ не всегда удовлетворяет современным требованиям, необходимо усовершенствование технологических схем их добычи и, особенно, переработки.

Обсуждены вопросы вовлечения вторичных ресурсов в производство.

## **ПРОБЛЕМЫ И СОСТОЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУДНОГО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

**Х.Т.Шарипов**

Республиканская организация "Спецсплав"  
Институт химии Академии Наук  
Республики Узбекистан, Ташкент

Отмечено, что геохимические особенности рудообразования на территории Центральной Азии способствовали концентрации многих редких, рассеянных, благородных и редкоземельных металлов. По своим минералогическим, химическим

формам нахождения и количеству рудных элементов месторождения являются уникальными в мире. Вместе с тем, развитие горно-металлургической, металлургической, химической, нефтехимической промышленности привело к возникновению новых источников редких металлов- вторичного или техногенного сырья.

На основании геологических и geoхимических исследований приведены данные по содержанию редких, рассеянных и других металлов в полиметаллическом сырье и рудах ("песчаниковый тип"). С применением инструментальных методов анализа изучено распределение ценных компонентов по технологическим переделам горно-металлургических и металлургических производств республики.

На примере отдельных металлов Re, Co - показаны возможные пути повышения извлечения металлов из отходов, кеков, шламов и приведены результаты технологических исследований по получению этих металлов.

В качестве нетрадиционных источников сырья редких металлов рассмотрены техногенные отходы химической, нефтехимической, электронной промышленности. Приведены данные по разработке технологии переработки катализаторов - Mo, Bi, Co и других. Показана возможность получения благородных металлов из отходов электронной промышленности, вовлечения в переработку отвальных кеков и хвостов в качестве сырья металлургических производств республики.

Обсуждены вопросы получения экспорт ориентированной и импорт замещающей продукции в виде особо чистых металлов (99,99-99,999%) и изделий, материалов на их основе.

**II СЕКЦИЯ**  
**СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ И**  
**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ИХ**  
**СОЕДИНЕНИЙ**

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И  
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОЛЬФРАМО-  
МОЛИБДЕНОВОЙ ОТРАСЛИ В СТРАНАХ  
СНГ**

Э.И.Гедгагов, А.Д.Бессер

ГНЦ РФ Государственный научно-  
исследовательский институт  
цветных металлов "Гинцветмет", Москва

Приведены данные по сырьевой базе, уровню технологии и качеству выпускаемой продукции предприятиями вольфрамо-молибденовой промышленности стран СНГ. Основными факторами, обуславливающими вхождение в мировой рынок, являются снижение себестоимости товарной продукции, повышение качества на основе использования современных технологий, таких как ионообменные процессы в гидрометаллургии, плазмохимические методы в порошковой металлургии и др. Важнейшее значение приобретает внедрение новых научно-технических разработок в области обогащения для получения высококачественных концентратов, вскрытия обогащенного сырья и различных отходов производства, переработки чистых соединений молибдена, вольфрама и рения до металлов и изделий.

**ПЕРСПЕКТИВЫ МАЛЛОТЕРМИИ В ПО-  
ЛУЧЕНИИ ТУГОПЛАВКИХ РАССЕЯННЫХ  
МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В.В.Лазаренко, А.П.Паршин, В.В.Шаталов

Всероссийский научно-исследовательский инсти-  
тут химической технологии, Москва

Металлотермические процессы являются осо-  
бенно перспективными для создания ресурсо- и  
энергосберегающих технологий получения не  
только лигатур, сплавов и чистых металлов, но и  
некоторых неорганических соединений на основе  
тугоплавких рассеянных металлов высокого каче-  
ства.

Результаты исследований последних лет по-  
зволили, применяя метод металлотермии, в част-  
ности алюминотермии, разработать высокоэфф-  
ективные технологии получения:

- a) Re-Mo-Ni-Al лигатуры для нужд авиацион-  
ной промышленности;
- б) высококачественного плавленного карбида  
вольфрама, необходимого для изготовления как  
бурового инструмента, так и для производства  
твердых сплавов;
- в) плавленного металлического молибдена.

**НЕПРЕРЫВНОДЕЙСТВУЮЩИЙ АППАРАТ  
ДЛЯ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

М.М.Спивак, В.Е.Храпунов, А.Т.Шоинбаев,  
Ж.А.Акимжанов

Институт metallurgии и обогащения, Алма-Ата,  
Республика Казахстан

Разработан непрерывнодействующий вибро-  
аппарат для водородного восстановления порош-  
ков тугоплавких металлов.

По сравнению с существующими аппаратами,  
разработанная виброустановка позволяет суще-  
ственно снизить себестоимость передела за счет  
автоматизации процесса и уменьшения расхода  
электроэнергии и водорода.

## **ПРОИЗВОДСТВО ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

**В.А.Пеганов, А.Н.Васкаков, Т.В.Молчанова,  
Т.П.Харина**

**Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, Москва**

На основании накопленного опыта применения ионообменных процессов в гидрометаллургии урана созданы технологические схемы переработки различных сырьевых источников тугоплавких металлов. Основой схем являются сорбционные процессы извлечения и концентрирования металлов, обеспечивающие высокое качество получаемой продукции и повышенное сквозное извлечение ценных металлов.

Наиболее эффективными ионообменными поглотителями являются сорбенты винилпиридинового типа. Целенаправленный синтез позволил эффективно реализовать сочетание достоинств макропористой структуры сорбента с химическими свойствами тугоплавких металлов.

Широкие возможности сорбционной технологии обеспечивают расширение сырьевой базы производства тугоплавких металлов.

## **НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

**А.С.Медведев**

**Московский государственный институт стали и сплавов**

Дан обзор новых технологий, разработанных МИСиС, в том числе совместно с институтом "Гидроцветмет", по первичной переработке вольфрамового сырья: двухстадийного автоклавно-содового выщелачивания (ACB) вольфрамитовых и шеелитовых концентратов с возвратом части отвальных кеков в голову процесса; ACB механохимически модифицированных в растворах кальциевых солей вольфрамитов; окислительное, в том числе высокотемпературное ACB

вольфрамитов; варианты низкотемпературного выщелачивания вольфрамитов растворами щелочи; азотнокислотное выщелачивание шеелитовых концентратов с возвратом части вольфрамовой кислоты в голову процесса; разложение вольфрамитов в расплаве легкоплавкой эвтектики соды-селитра.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ И ОСМИЯ ПРИ ОБЖИГЕ МОЛИБДЕНОВОГО ПРОМПРОДУКТА

Т.Н.Грейвер, Е.В.Попков, В.М.Пилецкий,  
Ю.И.Цой, Б.П.Руденко

Санкт-Петербургский государственный горный  
институт (технический университет)  
Алмалыкский горно-металлургический комбинат,  
Республика Узбекистан

Разработана технологическая схема комплексной переработки молибденового промпродукта, предусматривающая его обжиг с целью отгонки в газовую фазу осмия и рения, их поглощение и извлечение, а также переработку огарка известными приемами. Промпродукт АГМК отличается высоким содержанием "органики", показано, что ее наличие приводит к "размазыванию" возгонов по всему газоходному тракту и затрудняет их концентрирование. Изучена возможность осуществления процесса сжигания "органики" непосредственно в печном агрегате, что позволило достичь степени возгонки не менее 92% рения и осмия из промпродукта при высокой степени абсорбции из газовой фазы. Предложена усовершенствованная конструкция шахтной печи для обжига молибденового промпродукта.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ЕГО ПРЕДЕЛЬНО НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ**

**В.И.Волк, А.Ю.Вахрушин, А.Д.Бессер\***

**ГНЦ РФ Всероссийский научно-**

**исследовательский институт неорганических ма-  
териалов им.академика А.А.Бочвара, Москва**

**\*ГНЦ РФ Государственный научно-  
исследовательский институт цветных металлов  
"Гинцветмет", Москва**

Разработана технология извлечения рения из технологических растворов производства меди с его содержанием около 0,1 мг/л (обороты обогатительных фабрик, дренажные растворы хвостохранилищ и т.п.). Технология основана на извлечении рения из водных растворов высокоосновными анионитами, его десорбции с анионитов органическими растворами третичных аминов и последующей реэкстракции рения из аминов водными растворами аммиака.

Проведенные испытания технологии (шесть полных технологических циклов) на пилотной установке и реальных технологических растворах НПО "Жезказганцветмет" показали, что рений может быть извлечен из них на 70-80% и сконцентрирован в  $10^3\text{-}10^4$  раз. Несмотря на сложный состав растворов и наличие в них примесей органических веществ (флотоагентов, флокулянтов и т.п.), ухудшения характеристик используемых в технологии анионита и раствора амина, отмечено не было, а сам технологический процесс оставался стабильным.

Попутно происходит извлечение растворенной в этих технологических растворах меди на 40-50%. Основная часть меди легко отделяется от рения на операции отмычки насыщенного сорбента от шламов водно-аммиачными растворами перед десорбцией рения раствором амина. Конечный реэкстракт содержит 100-200 мг/л меди и 400-600 мг/л рения и может быть переработан известными экстракционными или сорбционными методами с получением перрената аммония.

## **ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗБАВИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ (VII) ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИАЛКИЛАМИНАМИ**

**В.И.Волк, А.Ю.Вахрушин**

**ГНЦ РФ Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им.академика А.А.Бочвара, Москва**

Исследованы экстракционные свойства системы на основе растворов триалкиламина в полиалкилбензоле, как экстрагента для извлечения рения (VII) из растворов серной кислоты. Полученные характеристики сравнивались с аналогичными для распространенного промышленного экстрагента (раствор триалкиламина в смеси технических спиртов и керосина). Предлагаемая система обладает несколько более высокими экстракционными свойствами по отношению к рению за счет отсутствия депрессирующего влияния спирта. Растворимость сульфатов аминов в полиалкилбензоле сопоставима с таковой для разбавителя спирт-керосин, однако двухкомпонентность предлагаемого экстрагента существенно упрощает контроль за его составом при промышленной эксплуатации.

В качестве полиалкилбензола предложена смесь изомеров триэтилбензола (в том числе 1, 3, 5-триэтилбензола не менее 70%), оптимально сочетающая физико-химические (характер изотермы экстракции рения (VII) триалкиламином, вязкость, поверхностное натяжение) и технологические (растворимость в водных растворах, скорости расслаивания, температура вспышки органического раствора) характеристики экстрагента.

## О НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА

Н.Н.Ракова, А.В.Бальзовский, Л.М.Леонова,  
В.К.Румянцев\*

Московский государственный институт стали и  
сплавов

\*Всероссийский научно-исследовательский ин-  
ститут твердых сплавов, Москва

Паравольфрамат аммония (ПВА) - промежуточный продукт в производстве вольфрама, свойства и способы получения которого определяют качество изделий из вольфрама. В последние годы из особо чистого ПВА получают голубой оксид вольфрама (ГОВ), используемый для производства твердых сплавов и непровисающей вольфрамовой нити. ПВА особой чистоты получают по сложной технологической схеме, прямая перекристаллизация не используется вследствие малой растворимости ПВА в воде и водном растворе аммиака. Оптимизация условий растворения, предварительная низкотемпературная прокалка позволили предложить усовершенствованную технологическую схему производства ПВА повышенной чистоты с суммарным содержанием примесей не более 0,007%.

Проведенный анализ литературных данных показывает, что промышленно получаемый ГОВ имеет сложный химический и фазовый состав. Состав ГОВ зависит от целевого назначения и определяется способами получения. Исследованы свойства ГОВ и способы его получения в аппаратах различного типа.

При вскрытии вольфрамитовых концентратов железо, марганец, tantal, ниобий, скандий остаются в отвальных кеках, представляющих собой техногенные месторождения, содержание ценных компонентов в которых выше, чем в рудах. Исследован и предложен технологический вариант получения богатого марганецодержащего концентрата, который можно использовать в производстве ферросплавов, химических соединений различного назначения и химических источников тока.

**ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРА ПРОЦЕССА  
НЕПРЕРЫВНОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО  
ОСАЖДЕНИЯ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ИЗ  
РАСТВОРОВ ЕГО СОЛЕЙ**

А.Т.Шоинбаев, Г.А.Трушин, А.Ю.Дадабаев

Институт metallurgии и обогащения  
(Национальный центр по комплексной  
переработке минерального сырья Республики  
Казахстан), Алма-Ата

Разработана и предложена принципиально новая технология осаждения триоксида молибдена в гидротермальных условиях из растворов выщелачивания молибденовых продуктов, которая позволяет в промышленных условиях при сохранении основ существующей схемы молибденового производства в короткие сроки перейти на выпуск высококачественной молибденовой продукции.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
КОНЦЕНТРАТОВ И ОТХОДОВ  
ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

В.А.Красильников, Г.Г.Андреев, Ф.А.Ворошилов,  
Т.И.Гузеева, А.С.Левшанов, Ю.Ф.Кобзарь\*,  
А.Н.Качаев\*, В.П.Шедиков\*, Т.С.Зайцева\*,  
В.П.Столбов\*

Томский политехнический университет  
\*Сибирский химический комбинат, Северск

Повышенные требования к качеству применяемых тугоплавких металлов: вольфраму, рению, молибдену и их сплавам в атомной и ракетной технике, электронике, химической промышленности и других областях науки и техники, предполагают усовершенствование технологии их получения, расширение ассортимента изделий и их удешевление. Особо пристального внимания заслуживает переработка отходов тугоплавких металлов.

Одним из возможных путей совершенствования технологии получения рения является использование газофторидной схемы переработки металлических отходов и концентратов рения, вольфрама и молибдена.

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА

Г.В.Веревкин

ЗАО “Западно-Сибирская Компания”,  
Новосибирск

Современная технология производства соединений вольфрама характеризуется высоким расходом реагентов и большим объемом экологически опасных солевых стоков.

Нами в содружестве с рядом институтов Академии Наук и отраслевых институтов в течение последних 15 лет разрабатывалась концепция данного передела, основанная на экстракционном (или сорбционном) концентрировании вольфрама непосредственно из фильтрованных щелоков без нейтрализации избыточной соды или щелочи. В результате завершена разработка этого замкнутого по материальным потокам технологического процесса.

Выполненные исследования по макрокинетике процесса показывают, что несмотря на более низкую обменную емкость используемых для концентрирования вольфрама экстрагентов, параметры массообмена превосходят таковые для применяемой повсеместно технологии производства соединений вольфрама, что позволяет почти вдвое сократить объем технологического оборудования.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

В.А.Красильников , Г.Г.Андреев,  
Ф.А.Ворошилов, Т.И.Гузеева, А.С.Левшанов,  
Ю.Ф.Кобзарь\*, Т.С. Зайцева\*, А.К.Ледовских\*,  
А.Н.Качаев\*,  
В.П.Шедиков\*, Э.О.Портнягина\*

Томский политехнический университет  
\*Сибирский химический комбинат, Северск

Основной целью данной работы является исследование процесса переработки отходов вольфрама и получение кондиционного металла в виде порошка, вольфрамовых покрытий или компактных изделий.

Сравнение традиционных методов переработки отходов вольфрама с разработанным нами методом фторидной переработки указывает на преимущество последнего.

## **НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЭКОНОМИИ РЕСУРСОВ ПРИ ГИДРО- МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПРОДУКТОВ**

Л.И.Клячко, В.Н.Глушков, В.К.Румянцев

Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов "ВНИИИТС", Москва

Производство вольфрама и сплавов на его основе ведется из вольфрамовых соединений, чистота которых по содержанию примесей обуславливает в большой степени качество готовой продукции.

Наибольшая очистка от примесей осуществляется при гидрометаллургической переработке вольфрамовых концентратов.

В докладе рассмотрены вопросы вскрытия вольфрамовых концентратов с целью получения растворимого соединения вольфрама - вольфрамата натрия, новые способы переработки растворов вольфрамата натрия с применением ионного обмена, способы оптимальной переработки

отходов, содержащих вольфрам, а также способы утилизации вольфрама и других химических соединений из сточных вод.

Предложенные пути экономии вольфрама, реагентов, капитальных вложений успешно реализованы в практике производства.

**ВНЕДРЕНИЕ НА УЗКТЖМ ИОНО-  
ОБМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ  
РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ  
ОТ МОЛИБДЕНА**

Э.А.Пирматов, А.А.Блохин

Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов, Чирчик

При производстве вольфрамовой проволоки для ламп общего назначения (ЛОН) регламентируется примесь молибдена не более чем 0,03% вес, а для галогенных ламп не более 0,005% вес.

Проведение комплекса исследований очистки растворов вольфрамата аммония от примесей, в том числе и от молибдена, позволило выбрать ионообменную технологию, которая включает в себя следующие основные стадии:

- обработку раствора дозированными количествами сульфида аммония с целью перевода молибдена в форму тиокомплекса  $[MoS_4]^{2-}$ ;
- пропускание раствора через колонну с сильноосновным анионитом, избирательно сорбирующим молибден;
- упарку очищенного раствора и кристаллизацию паравольфрамата аммония;
- регенерацию анионита путем обработки его раствором окислителя.

В качестве сорбента был выбран анионит ВП-1Ап близкий по своим емкостным характеристикам к другим сильноосновным анионитам (АМ, АМ-п), но легче регенерируемый и химически более стойкий в условиях работы в циклах сорбция-регенерация, а в качестве окислителя - азотная кислота. Внедрение этой работы позволило комбинату решить проблему получения вольфрамовой продукции высокой чистоты по молибдену.

**ПОДГОТОВКА ШЕЕЛИТОВОГО  
КОНЦЕНТРАТА ПЕРЕД ГИДРО-  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ПЕРЕДЕЛОМ С ЦЕ-  
ЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМА**

Э.А.Пирматов

Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных  
металлов, Чирчик

Остатки флотореагентов в шеелитовом концентрате при автоклавно-содовом выщелачивании не разрушаются и флотируют вольфрам в пенный продукт за счет выделения CO<sub>2</sub> и паров воды. В результате снижается степень перевода вольфрама в раствор вольфрамата натрия, т.е. снижается извлечение основного компонента.

С целью очистки шеелитового концентрата от остатков флотореагентов, жидкого стекла и примесей карбонатов и сульфидов разработана и внедрена технология подготовки концентратов, включающая в себя:

- прокалку во вращающихся печах при температуре 400-420°C;
- промывку минеральными кислотами (азотная кислота концентрацией 25-30 г/л).

Результатом внедрения этой технологии явилось снижение содержания вольфрама в выбросных кеках до 0,8+0,9% и увеличение степени перевода вольфрама в раствор на 1,5+2,0%, а так же содержания оксида вольфрама в обработанном концентрате до 72% (обычно 60-65%).

**КОМПЛЕКСНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШ-  
ЛЕННЫХ СТОКОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕ-  
СКОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОЛЬФРАМА И  
МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ УЗКТЖМ**

Э.А.Пирматов

Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных  
металлов, Чирчик

Изучен состав стоков гидрометаллургического производства молибдена и вольфрама, которые в основном состоят из: натриевой селитры,

аммиачной селитры, сульфата натрия, сульфата аммония. Из металлов присутствуют вольфрам, молибден, рений и в достаточно больших количествах - медь и железо.

Разработана технология извлечения меди и железа из стоков, которая позволяет извлекать эти металлы практически полностью. Из стоков, содержащих натриевую селитру, получены кальцинированная сода и технически чистая натриевая селитра, которые ввозятся в Республику по импорту. Оставшиеся стоки упариваются досуха, и получается, так называемая смесь солей, состоящая из натриевой и сульфоаммиачной селитры, сульфатов натрия и аммония, которая используется как комплексное удобрение, обогащенное микроэлементами.

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ ВОЛЬФРАМА**

Э.А.Пирматов, Б.Д.Дюсебеков

Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов, Чирчик

Разработана и внедрена технология очистки вольфраматных растворов от кремния с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Изучены влияние температуры, концентрации ПАВ, минеральных кислот и их аммонийных солей на осаждение кремния в процессе нейтрализации содовых вольфраматных растворов и найдены оптимальные режимы процесса.

Предложенная технология внедрена на работающем оборудовании цеха № 4 УзКТЖМ и позволила сократить потери вольфрама, которые образовались при гидролитическом способе очистки вольфраматных растворов от кремния из-за неполного осаждения, плохой фильтрации и уноса полезного компонента с кремниевой кислотой. Увеличена степень очистки от кремния, содержание которого в вольфраме металлическом ограничено не более 0,003% вес.

**ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МОЛИБДЕНА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Ю.В.Демин

Институт геохимии и аналитической химии им.  
В.И.Вернадского РАН, Москва

Найдено, что метод первой производной позволяет значительно повысить селективность определения Mo в присутствии Nb и V (без предварительного их отделения) в сернокислой среде в присутствии пероксида водорода и сульфонитрато.

Разработана экспрессная (время анализа 8-10 мин.), чувствительная (до 1 мг/л Mo) и селективная методика определения Mo в технологических растворах (Mo можно определять в присутствии 1000-кратных количеств Nb, фторид-ионов и других элементов; 30-кратных количеств V и т.д.). Методика характеризуется достаточной воспроизводимостью: Sr = 0,16 для 3,1 мг/л Mo.

**ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА  
СОДЕРЖАНИЕ РЕНИЯ**

Л.В.Борисова, Ю.В.Демин, О.В.Божков\*

Институт геохимии и аналитической химии  
им.В.И.Вернадского РАН, Москва

\*Институт общей и неорганической химии  
Болгарской Академии Наук

Для аналитического контроля природных и техногенных материалов на содержание рения в агрессивных средах, получаемых после разложения этих материалов, разработана серия высокоэффективных прямых кинетических методов с фотометрической или визуальной индикацией, основанных на катализируемых рением red-ox реакциях органических реагентов.

Разработаны высокочувствительные (до 1 нг/мл Re) и избирательные методы на основе red-ox реакций дифениламина в смеси конц.  $H_2SO_4$

и HCl, сульфонитразо Р в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>, диметилдитиооксамида в конц. NaOH в присутствии окислителей. Методы по чувствительности не уступают АЭС-ИСП и масс-спектральному, но более экономичны (не требуют дорогой аппаратуры), экспрессны (15-20 мин.), не требуют предконцентрирования и отделения Re от матрицы. Методы успешно использованы для серийных анализов технологических растворов и продуктов вулканической деятельности (острова Курильской гряды), как в стационарных, так и в полевых условиях.

**ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ГИДРО-  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕН-  
СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

А.Е.Воробьев, В.В.Хабиров\*

Московский государственный горный  
университет

\*Национальная академия наук Кыргызстана

Отмечено, что совершенствование процессов вскрытия молибденсодержащего сырья при гидрометаллургической переработке должно проводиться в направлении ингибиования сопутствующих ему взаимодействий, инициирования исходных реагентов и взаимодействующих сред.

Показано, что при вскрытии молибденорениеевого сульфидного сырья азотной кислотой имеет место целая совокупность вторичных технологически вредных процессов, резко снижающих величину извлечения молибдена и рения и приводящих к образованию значительного количества отвальных кеков с содержанием 1,0-3,5% молибдена и 0,01% рения.

Разработан и осуществлен в промышленной практике метод ингибиования для молибденорениеевого сырья, заключающийся в химико-термической обработке руд концентрированной серной кислотой при атмосферном давлении в диапазоне температур 120-160°C. Метод позволяет ликвидировать все нежелательные барьеры диффузационного порядка, приводит к деструкции

органики, предотвращает образование элементарной серы и выделение полимолибдатов, устраивает условия экранирования ценных минералов вмещающими породами, что обеспечивает при дальнейшем вскрытии получение весьма высоких показателей извлечения ценных компонентов.

## РАЗРАБОТКА УНИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Д.В.Дробот, А.В.Беляев, В.А.Кутвицкий,  
А.П.Рысов

Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им.М.В.Ломоносова

Сообщение посвящено созданию эффективной методики приготовления ренийсодержащих стекловидных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа на основе оксидов висмута и бора. Предложена методика на основе введения в шихту рения в виде малолетучего оксида - оксида рения (IV). Для получения стекла с оптимальными физическими свойствами концентрация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (О.С.Ч.) должна составлять 70% (масс.). Установлен оптимальный режим синтеза стекловидных образцов с различным (от 0,1 до 3% (масс.)) содержанием  $\text{ReO}_2$ : получение твердого раствора из оксидов Bi и Re при 750°C в течение 3 ч., затем плавление шихты с  $\text{B}_2\text{O}_3$  с выдержкой реакционной смеси при 800°C в течение 1 ч. Полученные стекла исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа и традиционным спектрофотометрическим роданидным. Установлено сильное буферирующее влияние  $\text{B}_2\text{O}_3$  в присутствии концентрированной HCl. Разработанная методика позволяет определять рений в составе оксидных смесей в интервале его содержания 0,01-10% (масс.) с  $S_r=0,03$ .

### III СЕКЦИЯ

#### СПЛАВЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

##### **ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕПРОВИСАЮЩЕЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ НИТИ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Х.-И. Лунк

Компания "OSRAM SYLVANIA Products Inc."  
Тованда, Пенсильвания, США

Отмечено, что несмотря на прогресс в области разработки источников света с повышенной высокой световой отдачей, лампы накаливания до сих пор находят широкое применение, а в некоторых случаях для них не найдено адекватной альтернативы.

Во всем мире процесс производства вольфрамовой нити методами порошковой металлургии начинается с "голубого оксида вольфрама", который получают прокаливанием в атмосфере водорода тетрагидратата паравольфрамата аммония ( $\text{APT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),  $(\text{NH}_4)^{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . "Голубой оксид вольфрама" не является четко сформулированным соединением, этот термин используется для обозначения продукта голубого цвета с общей формулой  $x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot \text{WO}_n$ , где  $n < 3$ . Помимо кристаллических соединений ( $\text{WO}_3$ , гексагональная фаза вольфрамистой бронзы  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{WO}_2$ ) "голубой оксид вольфрама" может содержать до 50% аморфной фазы.

Показано, что химический, количественный рентгеноструктурный анализ порошка и анализ обмена  $\text{NH}_4^+/\text{K}^+$ , а также исследования  $^{1}\text{H}$  NMR с высокой разрешающей способностью дают полную и достоверную характеристику различных видов "голубого оксида вольфрама". Только оксиды с некоторым содержанием гексагональной аммониево-вольфрамистой бронзы,  $h\text{-}(\text{NH}_4)(\text{WO}_3)_{(0,33)}$ , обнаруживают внедрение  $\text{K}^+$ .

путем ионообменного механизма в процессе "легирования".

Описан способ "легирования" голубого оксида вольфрама, заключающийся в обработке его водным раствором, содержащим калий, кремний и алюминий с общей концентрацией 5000 ppm, и обеспечивающий отличное сопротивление ползучести так называемой непровисающей вольфрамовой нити при высоких температурах. Показано, что легированная вольфрамовая нить, представляющая собой композит, содержащий два нелегируемых элемента: вольфрам и калий - уникальна. Установлено, что сопротивление ползучести обеспечивается за счет микроконцентраций калия (порядка 70 ppm), распределенного в вольфрамовой нити в виде продольных рядов жидких или газообразных пузырьков. Кремний и алюминий служат исключительно в качестве вспомогательных компонентов, необходимых на стадиях восстановления и спекания.

## **ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ СПЛАВОВ РЕНИЯ**

К.Б.Поварова, М.А.Тылкина

Институт metallurgии им.А.А.Байкова РАН,  
Москва

В основу разработки сплавов рения положены диаграммы состояния, диаграммы состав-свойство и особенности влияния термопластической обработки на структуру и свойства сплавов. Изучение двойных и многокомпонентных диаграмм состояния с участием рения позволило определить области гомогенности твердых растворов, где рений выступает как основа или легирующий элемент, области гомогенности интерметаллических соединений, а также температуры фазовых превращений, установить закономерности физико-химического взаимодействия рения с элементами Периодической системы и выделить композиции, перспективные для создания конструкционных сплавов и/или сплавов со специальными физико-химическими и служебными свойствами.

**РЕНИЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ  
СПЛАВАХ ДЛЯ ЛОПАТОК ГАЗОВЫХ  
ТУРБИН**

Е.Н.Каблов, Н.В.Петрушин, Н.Г.Орехов,  
Г.М.Глезер

ГНЦ РФ Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
авиационных материалов "ВИАМ", Москва

Изложены основные принципы легирования жаропрочных ренийсодержащих никелевых сплавов (поликристаллических со столбчатой структурой и монокристаллических, а также эвтектических композитов), включающие выбор химического состава перспективных композиций и формирование заданной структуры. Показана необходимость применения аналитических методов и компьютерного проектирования в процессе создания жаропрочных материалов, которые позволяют максимально ограничить экспериментальную базу поиска, сократить время разработок и значительно повысить их эффективность.

**КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА  
ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, НИОБИЯ**

А.А.Ястребков

НПО "Луч", Подольск, Московской обл.

Разработаны конструкционные материалы на основе монокристаллов тугоплавких металлов (мolibдена, вольфрама, ниобия). Благодаря отсутствию границ зерен монокристаллы обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными тугоплавкими металлами с поликристаллической структурой.

Технологические возможности НПО "Луч" позволяют выращивать монокристаллы в виде прутков, труб, пластин, листов, фольги и многослойных изделий. Создана технология электронно-лучевой сварки монокристаллов с сохранением монокристальности.

Разработанные в НПО "Луч" жаропрочные монокристаллические сплавы могут успешно конкурировать по сопротивлению ползучести при  $t \leq$  плавления со всеми классами поликристаллических материалов, а комплекс технологических приемов позволяет изготавливать монокристаллические изделия разнообразной геометрической формы, размеров с заданной точностью обработки поверхности - электроды термоэмиссионных преобразователей энергии, мощных рентгеновских трубок, детали высокотемпературных установок различного типа.

### ПОРОШКОВЫЕ ТУГОПЛАВКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНИКИ

И.О.Ершова, Ю.В.Манегин

Институт порошковой металлургии ГНЦ РФ  
ЦНИИЧермет им.И.П.Бардина, Москва

Разработаны дисперсноупрочненные Mo, Mo-W, W сплавы и псевдосплавы для рабочих температур (2000-3000)°С. Деформированные полуфабрикаты из сплавов обеспечивают прочность  $\sigma_B = (650-1000)$  МПа, пластичность до  $\delta = 25\%$  при 20°С,  $\sigma_B = (40-110)$  МПа при 1800°С. Спеченные полуфабрикаты из псевдосплавов повышенной эрозионной стойкости имеют механические свойства на уровне  $\sigma_B = (392-450)$  МПа,  $\delta \geq 2\%$  при 20°С,  $\sigma_B = (22-70)$  МПа при 1800°С. Высокопрочные износостойкие Mo-MeO керметы (НВ = 3000 МПа,  $\sigma_B^C = 1200$  МПа) отличаются химической инертностью к Fe и Ni расплавам. Немагнитные "тяжелые сплавы" системы W - MeO плотностью (15-16) г/см<sup>3</sup> с низким ТКЛР - (3,3-4,0)  $\times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> характеризуются высокой твердостью НВ = 2800 МПа и прочностью  $\sigma_B = 1200$  МПа.

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
(1800-1900°С) МОЛИБДЕНОВЫХ  
НАГРЕВАТЕЛЕЙ С ЗАЩИТНЫМИ  
ПОКРЫТИЯМИ**

Ю.А.Васанов, Г.М.Воронин\*, А.И.Еремина\*\*,  
В.В.Конокотин\*\*\*,  
А.В.Кузнецов\*\*\*, Е.В. Сивакова\*

ГНЦ РФ Центральный Аэрогидродинамический  
институт "ЦАГИ"  
Жуковский, Московской обл.

\*ГНЦ РФ Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
авиационных материалов "ВИАМ", Москва

\*\*НПО "Молния", Москва

\*\*\*Государственный научно-исследовательский  
институт "Графит", Москва

С учетом современного состояния высокотемпературных нагревателей, предложено направление работ для повышения защитных свойств покрытий нагревателей из сплавов на основе молибдена.

На примере циклических испытаний высокотемпературных (до 1600°С) элементов конструкций ОК "Буран" показана эффективность применения таких нагревателей.

Дано описание экспериментальной тепловакуумной установки переменного давления воздуха ( $10^{-3} + 760$  мм.рт.ст.) и впервые созданного крупногабаритного молибденового нагревателя (в плане 900 x 900 мм) трубчатого типа с противовоздействительным защитным покрытием.

Отмечены возможные области для внедрения таких нагревателей в гражданскую промышленность.

**СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА БЕЗ  
ПОКРЫТИЙ И С ПОКРЫТИЯМИ,  
ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В НАРОДНОМ  
ХОЗЯЙСТВЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ**

Г.М.Воронин, Е.В.Сивакова

ГНЦ РФ Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
авиационных материалов "ВИАМ", Москва

Начиная с 1950 года, в ВИАМе проводится разработка технологии получения молибдена и сплавов на его основе. Созданы сплавы: ВМ-1, ВМ-1А, ВМ-2, ВМ-3, ВМ-3П, ВМ-4, ВМ-5, ВМ-6 и др. в соответствии с требованиями, главным образом, авиационной и ракетной техники и других отраслей промышленности. Отработаны технологические процессы изготовления сплавов: выплавка, деформация, механическая обработка, сварка и пайка, термическая обработка и др. Созданы покрытия различного назначения, в том числе и многофункциональные ( $>25$ ) и технологии их нанесения, обеспечивающие работоспособность деталей в изделиях при температурах до 2000°C и выше в окислительных и других средах.

Выпущена техническая документация: паспорт (на сплавы), инструкции и рекомендации на технологические процессы по сплавам и защитным покрытиям.

Сплавы молибдена с покрытиями нашли широкое применение: в ракетной технике - на деталях аэродинамического управления и др.; в космической - в изделиях "Бор" и др.; в качестве крепежа, вставок критического сечения, измерительных приборах и нагревательных устройствах и др.

Применение молибдена и сплавов в последние 5-7 лет значительно сократилось, но перспективы обнадеживающие.

## **ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА**

**К.Б.Поварова**

**Институт metallurgии им. А.А.Байкова РАН,  
Москва**

Создание сплавов вольфрама базируется на концепции, определяемой: состав-структурно-свойство. Особенности вольфрама - самая высокая температура плавления и склонность к холонломкости, ограничивают выбор легирующих элементов и фаз теми, которые не слишком сильно снижают температуру плавления, не сильно повышают скорость развития диффузионных процессов, а также элементы и фазы, упрочнение которыми не вызывает катастрофического снижения пластичности.

## **ВЫСОКОЧИСТЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА**

**Г.С.Бурханов**

**Институт metallurgии им.А.А.Байкова РАН,  
Москва**

В истории развития науки четко прослеживается стремление к повышению степени чистоты применяемых веществ. В результате многолетней работы исследователей во многих странах мира сформировалась новая научная дисциплина - химия высокочистых веществ, составной частью которой является получение, анализ и изучение свойств металлов с низким содержанием примесей и кристаллографических дефектов.

Металлы различных групп имеют свои особенности, которые оказывают решающее влияние на методы получения, глубокой очистки, анализа, выращивания монокристаллов. В настоящем докладе эти вопросы рассматриваются применительно к монокристаллам вольфрама и молибдена: обсуждаются методы разделения и глубокой очистки, получения монокристаллов из жидкой фазы, формирования монокристаллической структуры в объеме твердой фазы.

Значительное внимание уделено зонному рафинированию и применению плазменного нагрева при выращивании монокристаллов вольфрама и молибдена.

Приводятся примеры применения высокочистых монокристаллов вольфрама и молибдена в науке и технике.

## РЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ РИФОРМИНГА, МЕТАТЕЗИСА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

М.А.Ряшенцева

Институт органической химии им.  
Н.Д.Зелинского РАН, Москва

Эффективные Pt, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы риформинга составляют более 30% от общего количества катализаторов, применяемых в мире в процессе переработки нефтей. Процессом метатезиса получают ценные непредельные, функциональные алкены и труднодоступные непредельные органические соединения. Применение Re-содержащих катализаторов позволяет проводить метатезис или совместный метатезис в более мягких условиях, чем на других катализитических системах. Рениевые катализаторы проявляют более высокую активность, чем известные промышленные оксидные катализаторы, в реакциях гидрирования кислородсодержащих соединений: карбоновых кислот, альдегидов, эфиров синтетических жирных кислот и др. продуктов основного органического синтеза. Гидрид рениевца, пентакарбонил рения, оксида рения и гептасульфид рения являются эффективными катализаторами гидрирования ряда органических соединений и конденсированных N-содержащих ароматических молекул-продуктов тонкого химического синтеза. В патентах последних лет уделяется внимание смешанным Re-содержащим катализаторам на различных носителях в гидрировании разнообразных органических соединений и усовершенствованию известных катализаторов риформинга.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И  
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТ-  
ВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ  
МЕТАЛЛОВ**

И.Г.Роберов, П.А.Корчагин

Московский завод тугоплавких металлов и  
твёрдых сплавов

Представлен анализ состояния производства деформированных полуфабрикатов и изделий широкого сортамента (прутки, проволока, полосы, фольга, трубы и др.) из молибдена, вольфрама, ниobia на примере Опытного завода тугоплавких металлов и твёрдых сплавов (г.Москва).

Показаны возможности совершенствования технологических процессов промышленного производства продукции из тугоплавких металлов в современных условиях. Сформулированы технические требования к параметрам качества исходного сырья и готовой продукции. Определены основные направления и перспективы развития производства изделий различного назначения из молибдена, вольфрама, ниobia.

**ТЕХНОЛОГИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ПРО-  
ДУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РЕНИЯ**

А.А.Семин, С.В.Степанов, Е.А.Юдин,  
В.С.Шилкин

ОАО “Опытный химико-металлургический завод  
Гиредмета”, Подольск, Московской обл.

Порошок рения марки Re 0 и Re 1 собственного производства по ТУ 48-19-92-80 завод использует для получения:

- спеченных в вакууме заготовок рения;
- прутков рения диаметром от 10 до 15 мм, длиной не менее 200 мм;
- рениевой фольги ТУ 48-0533-062-91, ширина изделия 40 мм, толщина 30-40  $\mu$ к, длина до 60 мм;
- слитков сплава молибдена с рением ТУ 48-4-197-83 и вольфрама с рением ТУ 48-4-285-83.

Для производства проволоки используются заготовки диаметром от 10 до 20 мм, длиной не менее 250 мм, полученных бестигельной зонной плавкой.

Для производства плоского проката используются слитки диаметром от 50 до 100 мм и длиной не менее 100 мм.

Содержание рения по требованию заказчика составляет для сплавов вольфрама с рением от 0,1% до 25%, для сплавов молибдена с рением от 0,1% до 47%.

## **РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СКВОЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛЬФРАМОВОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА (В ТОМ ЧИСЛЕ СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВОЛОЧИЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ)**

Э.А.Пирматов, В.В.Гончарова, В.В.Хайдаров

Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов, Чирчик

Разработка и внедрение новых технологий в гидрометаллургическом производстве при переработке шеелитовых вольфрамовых концентратов позволила получить паравольфрамат аммония (ПВА, АРТ) с содержанием примесей не более 0,05% весовых. Такая химическая чистота является исходной для дальнейшего производства из ПВА заготовок для вольфрамовой проволоки.

Общепризнанной технологией производства ПВА для вольфрамовой проволоки является технология переработки вольфрамитовых концентратов с получением переочищенной вольфрамовой кислоты и дальнейшим выделением ПВА.

Получение собственной заготовки позволило провести НИР по разработке новой, применительно к условиям УзКТЖМ, технологии производства проволоки, включая и тончайшую (вплоть до 14 мкм). На основе этой технологии были разработаны концепция и техническое задание на разработку и изготовление нового поколения волочильного оборудования с широким спектром возможностей по регулировке дробности термопластических деформаций и отжигов.

Разработанное и изготовленное немецкой фирмой "SKET" (г.Кемниц) это оборудование позволило, не останавливая основного производства, провести в 1997 году техническое перевооружение.

### **НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТУГОПЛАВКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА**

А.Ф.Пузряков, Н.К.Прокопенко, И.П.Соколов

Государственная академия сферы быта и услуг,  
Москва

Новая технология нанесения покрытий высокого качества из металлов и их композиций представлена газотермическим методом. Сущность метода заключается в использовании тепловой энергии высокоскоростного потока ионизированного газа, получаемого в плазменном генераторе.

Использование разработанного метода позволяет получать покрытия толщиной 0,1-10 мм с прочностью сцепления 20-50 Мпа. Производительность установки, которая реализована в стационарном, передвижном и переносном вариантах - 5-7 кг/ч.

Рассмотрены возможности новой технологии для получения перспективных тугоплавких композиций на основе вольфрама.

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СПЛАВАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Л.В.Борисова, Ю.Н.Дубров

Институт геохимии и аналитической химии  
им.В.И. Вернадского РАН, Москва

Соединения рения (VI) характеризуются специфическими спектрами ЭПР, что позволило разработать на их основе высокоизбирательные методы количественного определения рения. Определены оптимальные условия образований

комплексов рения (VI): оксохлоридного (I) -  $\text{ReOCl}_5$ , оксобромидного (2) -  $\text{ReOBBr}_4$  и триодитиолатного (3) -  $\text{Re}(\text{TDT})_3$ . Найдены параметры их спектров ЭПР: для (I) -  $g_{II} = 2,011$ ,  $g_I = 1,96$ ,  $A_{II}/\text{см}^{-1} = 0,939$ ,  $A_I/\text{см}^{-1} = 0,915$ ; для (2) -  $g_{II} = 2,173$ ,  $g_I = 1,770$ ,  $A_{II}/\text{см}^{-1} = 1,014$ ,  $A_I/\text{см}^{-1} = 0,876$ ; для (3) -  $g_I = 2,044$ ,  $g_2 = 2,016$ ,  $g_3 = 1,999$ . Зависимость интенсивности сигналов ЭПР от концентрации рения прямопропорциональна в интервале  $(0,5 - 5) \cdot 10^{-3}\text{M}$  для (I) и (2) и  $(0,1 - 10,0) \cdot 10^{-4}\text{M}$  для (3). Методы характеризуются высокой избирательностью и были использованы для определения рения в сплавах Mo - Re, W - Re, Re - W, Nb-Zr.

### МЕТОДЫ "МЯГКОЙ" ХИМИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Д.В.Дробот, Г.А.Сейсенбаева, В.Г.Кесслер\*

Московская государственная академия тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова  
\*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Работа посвящена разработке методов "мягкой" химии ("soft chemistry") - гидролитическому или термическому разложению комплексных соединений Re, Mo, W с органическими лигандами в технологии управляемого синтеза индивидуальных оксидов и их твердых растворов, а также получения наноразмерных порошков индивидуальных металлов и их сплавов при низких ( $450^\circ\text{C}$ ) температурах.

Для получения оксометилатов  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ ,  $\text{ReMoO}_2(\text{OMe})_7$ ,  $\text{Re}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$  и  $\text{Re}_x\text{Mo}_y\text{O}_2(\text{OMe})_7$  использован электрохимический метод. Их термическое разложение на воздухе ведет к получению триоксидов молибдена и рения. Также установлены условия термического разложения соединений  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_5(\text{acca})_2$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{ THF}$  и комплекса  $\text{Re}_2\text{O}_7$  с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Показано, что несмотря на комплексное строение исходных оксометилатов, их восстановление водородом позволяет получить нанораз-

мерные (размер частиц 0,01-0,05  $\mu\text{m}$ ) порошки металлического рения и его сплавов.

**ВОЗМОЖНОСТИ ВЫСОКО-  
ТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЛЬВАНО-  
ПЛАСТИЧЕСКОГО МЕТОДА  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЕНИЯ И  
МОЛИБДЕНА**

О.Н.Виноградов-Жабров, А.М.Молчанов,  
Л.М.Минченко, М.Ф.Волков, Г.А.Панов,  
В.А.Межуев, Г.Г.Потоскаев, В.И.Калантырь,  
В.С.Курсков

Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН, Екатеринбург  
ОАО "Машиностроительный завод",  
Электросталь, Московская обл.

Разработаны способы и основы технологий получения изделий (в том числе сложных форм) электролизом солевых расплавов. Получены и испытаны в ряде организаций рениевые фольги (толщиной 5-100 мкм), проволока (диаметром 100-200 мкм), оснастка для выращивания профильных монокристаллов, рениевые и молибденовые трубы, тигли (диаметром до 150 мм и толщиной стенок до 6 мм), прямоугольные кюветы (150 x100x50 мм).

Показано, что благодаря заданным и контролируемым параметрам осажденных слоев, срок службы изделий значительно увеличивается при сохранении первоначальной формы, и имеется возможность максимально реализовать положительные эксплуатационные качества.

Установлено, что электрохимические способы позволяют получать изделия высокой химической чистоты при использовании относительно загрязненных исходных металлов.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК, СПЛАВОВ,  
СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ  
ВОЛЬФРАМ, РЕНИЙ И МОЛИБДЕН ДЛЯ  
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

Н.Ю.Юсипов

Всероссийский научно-исследовательский про-  
ектно-изыскательский институт промышленной  
технологии, Москва

Рассмотрены методы получения пленок вольфрама, рения и молибдена, их сплавов и соединений для целей микроэлектроники. Особое внимание уделено технологическим аспектам получения пленок с контролируемыми переменными составом и свойствами на плоскости подложки за счет локального воздействия излучения высокозергетических частиц химических элементов или фотонов.

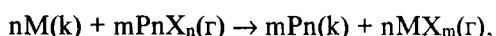
**НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ  
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА  
ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ С ПОМОЩЬЮ  
ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ**

Э.Г.Раков, М.И.Никитин

Российский химико-технологический университет  
им.Д.И.Менделеева, Москва

Существующие методы модификации поверхности редких тугоплавких металлов путем нанесения на нее покрытий и пленок из платиновых металлов не всегда применимы.

К числу малоисследованных путей решения задачи относится использование обменных реакций с участием летучих соединений платиновых металлов



где: M - покрываемый металл, Pn - платиновый металл, X - лиганд.

Сделан выбор исходных термодинамических параметров. Для кристаллических RuF<sub>3</sub>, RuF<sub>4</sub>, газообразных RuF<sub>5</sub>, RuF<sub>6</sub>, Ru<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, Ru<sub>3</sub>F<sub>15</sub> реко-

мендованы энталпии образования при 0 К, составляющие соответственно, -561,7; -750,8; -821,2; -1673,9 и -2563,7 кДж/моль. Рассчитаны термодинамические параметры интересующих реакций.

В интервале температур от комнатной до 500°C изучены процессы взаимодействия порошкообразных и компактных вольфрама и молибдена с пентафторидом рутения. Определены начальные температуры реагирования, состав летучих и твердых продуктов взаимодействия. Показано, что таким путем удается получать рутеневые покрытия на вольфраме, в то время как на молибдене процесс осложняется образованием низших фторидов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В  
СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ  
МЕТАЛЛОВ**

Е.М.Слюсаренко

Московский государственный университет  
им.М.В.Ломоносова, химический факультет

Исследованы процессы взаимной диффузии в слоистых системах на основе тугоплавких металлов (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo). Разработаны основы количественного описания процессов взаимной диффузии и определены базовые параметры теории - парциальные коэффициенты диффузии компонентов в системах. Создана виртуальная модель процессов взаимодиффузии элементов на фазовых границах слоистых композиционных материалов и осуществлены количественные расчеты взаимодействия компонентов в условиях эксплуатации.

**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ  
УПРОЧНЕНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ВК С  
МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ  
SiC**

А.Н.Чеховой, В.М.Бычков\*

Инженерный центр Российской инженерной академии "Передовые технологии", Москва

\*Ракетно-космический завод Государственного космического научно-производственного центра им. М.В.Хруничева, Москва

Используя эффекты "удара теплом" и разработанные "ноу-хай" при термоциклической обработке на стадии производства инструмента различного назначения с рабочими элементами из отечественных твердых сплавов ВК удалось сформировать нанокристаллическую структуру в кобальтовой связке и наполнителе с уникальным сочетанием свойств: твердость 89-91 НРА<sub>Бизг</sub> = 1600-1700, плотность 14500-14900 кг/м<sup>3</sup>, сплав ВК8.

Повышенная износостойкость определяется модифицированием поверхности рабочих кромок квазиаморфным покрытием SiC.

Новые полезные элементы субструктурь фиксируются специальной стабилизирующей термической обработкой. Стойкость твердосплавных рабочих элементов инструмента в условиях ударно-абразивного износа повышена в 1,5-2,5 раза в сравнении с ГОСТ 3882-74.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ- И МОНО-  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМОВЫХ  
ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ  
РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

А.М.Молчанов, Н.О.Есина, О.Н.Виноградов-  
Жабров

Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН, Екатеринбург

На основании исследований механизма роста поли- и монокристаллического вольфрама, полученного электролизом расплавленных солей, раз-

работаны научные основы технологии получения вольфрамовых изделий различных форм и ориентации с высокой степенью совершенства структуры (трубки, тигли, лодочки, фольги).

Уникальные свойства монокристаллов вольфрама, такие как высокая пластичность, низкое газовыделение, стойкость к воздействию плазмы и щелочных металлов, жесткому излучению, а также резкая анизотропия работы выхода электронов, делают его перспективным для термоэмиссионных преобразователей энергии, в ядерной энергетике и ракетной технике, в качестве контейнеров для получения особо чистых материалов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W ПРИ 1375 К

Е.М.Слюсаренко, Э.Ю.Керимов, М.В.Софьянин,  
А.Е.Частухин

Московский государственный университет  
им.М.В.Ломоносова, химический факультет

Предложен способ полиэдрации многокомпонентных диаграмм фазовых равновесий с помощью графов, позволяющий формализовать и систематизировать диаграммы фазовых равновесий, а так же прогнозировать строение многокомпонентных систем на основе более простых. Осуществлена полиэдрация системы Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W. Экспериментальные исследования показали, что многофазные равновесия (с числом фаз  $>5$ ) в системе при 1375 К не существуют. Установлены все фазовые равновесия (с числом фаз 4 или 5), которые существуют в системе Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W при 1375 К.



**DEAR LADIES AND GENTLEMEN,**

I have the pleasure to welcome the participants of the Conference "Rhenium, Molybdenum, Tungsten - Prospects for Production and Industrial Applications". This Conference is dedicated to discussion of issues related to the extension of sources for production of rhenium, molybdenum and tungsten, processes for extraction of these metals into commercial products (metals and compounds); technologies for manufacture of structural materials and alloys, as well as catalysts based on these metals for chemical reactions; new fields and outlooks for their application.

Gintsvetmet, one of the organizers of this Conference, is the oldest research institute in the field of nonferrous metallurgy. In 1998 the Gintsvetmet Institute will celebrate its 80th anniversary. Processes and technologies developed in the Institute are used by most of non-ferrous ore processing plants, smelters and metallurgical facilities throughout Russia and other CIS countries. Over the recent years special attention is given to technology for production of priority and structural metals.

Another organizer of the Conference is Russian Journal Of Nonferrous Metals "Tsvetnye Metally". This Journal has been published for 70 years and is well known both in Russia and abroad. Since over 20 years, it has been published in English language and circulated by Alerton Press, USA. Researchers and scientists of the Gintsvetmet Institute are working in close cooperation with this Journal and are publishing their papers in it on most recent developments. Some of them are members of the Journal's Editorial Board.

We would also like to express our sincerest gratitude to the United States Air Force European Office of Aerospace Research and Development and the United States Office of Naval Research, Europe, for their significant contribution to the success of this Conference.

I would like to wish all participants fruitful and successful work during this Conference. We hope that it will provide a good opportunity to establish relationships between researchers, representatives of the industry and potential investors.

Andrey Tarasov  
General Director of  
State Research Center  
"Gintsvetmet",

Academician of International and  
Russian Engineering Academies,  
Doctor of Technical Sciences  
First Deputy Editor-in-Chief  
of Russian Journal of  
"Nonferrous Metals"



**The conference is  
supported by:**

- ◆ The Department of Economics of the metallurgical complex of the Ministry of Economics of the Russian Federation.
- ◆ The Russian Academy of Natural Sciences
- ◆ The Russian Engineering Academy

The participants and organizers of the conference wish to thank the following for their contribution to the success of this conference:

**UNITED STATES AIR FORCE EUROPEAN  
OFFICE OF AEROSPACE RESEARCH AND  
DEVELOPMENT (EOARD)**

**UNITED STATES OFFICE OF NAVAL  
RESEARCH, EUROPE**

## C O N T E N T S

### SECTION I. RAW MATERIALS AND MINERAL PROCESSING

|  |    |
|--|----|
| Development and use of a solvent extraction process for rhenium recovery from uranium-bearing ores of Navoi deposits<br>N.M.Meshcheryakov.....                               | 69 |
| Issues related to processing of unconventional rhenium-containing raw materials<br>A.M.Chekmarev, I.D.Troshkina, D.G.Petrov,<br>Yu.A.Kresova.....                            | 70 |
| Volcanic gases as a new resource of rhenium<br>F.I.Shaderman,<br>A.A.Kremenetsky.....  | 70 |
| Recovery of rhenium as by-product of underground uranium leaching<br>V.V.Krotkov, Yu.V.Nesterov, L.I.Ruzin,<br>M.F.Sheremetev.....   | 71 |
| Recovery of rhenium as by-product of treatment of molybdenite and copper-nickel concentrates with the aid of selective ion-exchange resins<br>A.A.Blokhin, A.A.Kopyrin.....  | 71 |
| Improvement of technology for processing copper-molybdenum ores from "Erdenet-Ovoo" deposit<br>S.Davaanyam, I.Sh.Sataev, Zh.Baatarkhuu,<br>A.M.Desyatov, M.I.Khersonsky..... | 72 |
| Prospects for the use of membrane techniques for processing rhenium-containing solutions<br>I.D.Troshkina, A.M.Chekmarev,<br>A.B.Maiboroda, D.G.Petrov, V.F.Malykhin.....    | 73 |
| Hydrometallurgical recovery of rhenium and molybdenum from technogenic raw materials<br>A.G.Kholmogorov, O.P. Kalyakina,<br>O.N.Kononova, S.V.Kachin.....                    | 74 |
| Products of volcanic activity - raw materials for production of rhenium and other metals<br>G.S.Shteinberg.....  | 74 |

|  |    |
|--|----|
| A study on the behavior of molybdenum and rhenium in the process of treatment of lead-containing intermediate products<br>T.N.Greiver, E.E.Sergeeva, T.N.Vergizova,<br>I.G.Zaitseva.....                         | 75 |
| Ion-exchange processes for effective separation and purification of tungsten and molybdenum<br>A.A.Blokhin, A.A.Kopyrin, E.A.Pirmatov,<br>I.S.Asadov.....  | 75 |
| Solvent-extraction techniques for processing technogenic rhenium-containing raw materials<br>V.F.Travkin, N.E.Nekhoroshev.....   | 76 |
| Development and testing of solvent-extraction process for rhenium recovery from lead-containing dusts sulfatization solutions<br>G.K.Kulmukhamedov, L.M.Kopanov,<br>I.Yu.Fleitikh, G.L.Pashkov, A.I.Kholkin..... | 77 |
| Development, introduction and improvement of solvent-extraction process for ammonium paratungstate production<br>G.P.Giganov, V.G.Giganov.....   | 77 |
| Utilization of tailings generated by the Ingichkinski tungsten mine<br>A.B.Yezhkov, Kh.Sharipov, I.O.Shnel .....   | 78 |
| Organization of commercial recovery of rhenium and other valuable constituents from secondary raw materials<br>A.V.Yelutin, M.V.Istrashkina,<br>Z.A.Peredereeva, M.N.Butova .....                                | 79 |
| Rare metals production and mineral resources in Uzbekistan<br>Kh.T.Sharipov, E.I.Nikolaeva,<br>M.A.Kazhikhin .....   | 80 |
| Aspects and current status of integrated processing of ores and other raw materials containing rare metals<br>Kh.T.Sharipov .....  | 81 |

## **SECTION II. METHODS FOR TREATMENT OF RAW MATERIALS, PRODUCTION OF METALS AND METAL COMPOUNDS**

|  |    |
|--|----|
| Current state and outlooks for development of tungsten-molybdenum industry in CIS countries<br>E.I.Gedgagov, A.D.Besser.....   | 82 |
| Prospects for metallothermy in production of refractory trace metals and their compounds<br>V.V.Lazarenko, A.P.Parshin, V.V.Shatalov.....                                  | 83 |
| Continuous unit for hydrogen reduction of refractory metals powders<br>M.M.Spivak, V.E.Khrapunov,<br>A.T.Shoibayev, Zh.A.Akimzhanov.....                                   | 83 |
| Production of refractory metals using sorption processes<br>V.A.Peganov, A.N.Vaskakov, T.V.Molchanova,<br>T.P.Kharina.....   | 84 |
| New trends in technology of primary processing of tungsten concentrates<br>A.S.Medvedev.....   | 84 |
| Rhenium and osmium recovery in the process of roasting of molybdenum-bearing intermediate product<br>T.N.Greiver, E.V.Popkov, V.M.Piletsky,<br>Yu.N.Tsoi, B.P.Rudenko..... | 85 |
| Technology for rhenium recovery from solutions with extremely low concentrations<br>V.I.Volk, A.Yu.Vakhrushin, A.D.Besser.....   | 86 |
| Optimization of diluent for rhenium (VII) extraction with trialkylamines<br>V.I.Volk, A.Yu.Vakhrushin.....   | 87 |
| Some processes for production of tungsten compounds<br>N.N.Rakova, A.V.Balzovsky, L.M.Leonova,<br>V.K.Rumyantsev.....  | 87 |

|   |    |
|---|----|
| Technology and equipment for continuous hydrothermal precipitation of molybdenum trioxide from salt solutions<br>A.T.Shoinbayev, G.A.Trushin,<br>A.D.Dadabayev.....   | 88 |
| Investigation of processes for integrated treatment of refractory metals concentrates and wastes<br>V.A.Krasilnikov, G.G.Andreev, F.A.Voroshilov,<br>T.I.Guzeeva, A.S.Levshanov,<br>Yu.F.Kobzar, A.N.Kachaev, V.P.Shedikov,<br>T.S.Zaitseva, V.P.Stolbov..... | 89 |
| Resource-saving technology for production of tungsten compounds<br>G.V.Veryovkin.....   | 89 |
| Technology for processing tungsten-containing wastes<br>V.A.Krasilnikov, G.G.Andreev, F.A.Voroshilov,<br>T.I.Guzeeva, A.S.Levshanov,Yu.F.Kobzar,<br>T.S.Zaitseva, A.K.Ledovskih, A.N.Kachaev,<br>V.P.Shedikov, E.O.Portnyagina .....                          | 90 |
| Resourse conservation in the process of hydrometallurgical treatment of tungsten products<br>L.I.Klyachko, V.N.Glushkov,<br>V.K.Rumyantsev.....   | 90 |
| Introduction of ion-exchange technology for purification of ammonium tungstate solutions to remove molybdenum<br>E.A.Pirmatov, A.A.Blokhin.....   | 91 |
| Preparation of scheelite concentrate prior to hydrometallurgical processing to improve tungsten recovery<br>E.A.Pirmatov.....   | 92 |
| Integrated utilization of industrial effluents from hydrometallurgical facilities for tungsten and molybdenum production<br>E.A.Pirmatov.....   | 93 |
| Use of surface-active agents in hydrometallurgy of tungsten<br>E.A.Pirmatov, B.D.Dyusebekov.....  | 93 |

|   |     |
|---|-----|
| Rapid determination of molybdenum in process solutions by derivative spectrophotometry<br>Yu.V.Demin.....   | 94  |
| Rapid analysis of natural and technological materials for rhenium content<br>L.A.Borisova, Yu.V.Demin, O.D.Bozhkov.....   | 95  |
| Basic conditions for improvement of hydrometallurgical processes for treating molybdenum-containing raw materials<br>A.E.Vorobyev, V.V.Khabirov .....                               | 95  |
| The development of a unified method for rhenium identification in multicomponent oxide compositions.<br>D.V. Drobot, A.V. Beliaev,<br>V.A. Koutvitsky, A.P. Rysev .....             | 96  |
| <b>SECTION III. ALLOYS AND THEIR APPLICATIONS</b>   |     |
| Chemistry of powder metallurgical production of non sag tungsten filament<br>H.-J.Lunk .....  | 97  |
| Principles of rhenium alloys development<br>K.B.Povarova, M.A.Tylkina.....  | 98  |
| Rhenium in heat-resistant nickel alloys for gas turbine blades<br>E.N.Kablov, N.V.Petrushin,<br>N.G.Orekhov, G.M.Glezer.....  | 99  |
| Structural materials based on single crystals of molybdenum, tungsten and niobium<br>A.A.Yastrebkov.....  | 99  |
| Refractory powder materials for high-temperature technology<br>I.O.Yershova, Yu.V.Manegin.....  | 100 |
| Development of high-temperature (1800-1900°C) molybdenum heaters with protective coatings<br>Yu.A.Vasanov, G.M.Voronin, A.I.Yeremina,<br>V.V.Konokotin, A.V.Kuznetsov, E.V.Sivakova | 101 |

|   |     |
|---|-----|
| Molybdenum-base alloys with and without coating,<br>their applications and development prospects<br>G.M.Voronin, E.V.Sivakova.....  | 101 |
| Principles of tungsten-base alloys development<br>K.B.Povarova.....   | 102 |
| High-purity single crystals of tungsten and<br>molybdenum<br>G.S.Burkhanov.....   | 102 |
| Rhenium catalysts in performing and metathesis<br>processes: outlooks for their application<br>M.A.Ryashentseva .....   | 103 |
| Improvement of technology and outlooks for<br>development of refractory metals components<br>I.G.Roberov, P.A.Korchagin .....   | 104 |
| Technology for manufacture of components using<br>metallic rhenium<br>A.A.Semin, S.V.Stepanov,<br>E.A.Yudin, V.S.Shilkin .....  | 104 |
| Development and introduction of an integrated<br>technology for production of tungsten wire from<br>scheelite concentrate (including new generation<br>of wire-drawing equipment)<br>E.A.Pirmatov, V.V.Goncharova,<br>V.V.Khaidarov ..... | 105 |
| New technologies for manufacture of perspective<br>refractory tungsten-base compositions<br>A.F.Puzryakov, P.K.Prokopenko,<br>I.P.Sokolov .....   | 106 |
| Determination of rhenium in alloys by electron<br>paramagnetic resonance method<br>L.V.Borisova, Yu.N.Dubrov .....  | 106 |
| The methods of “soft chemistry” in technology of<br>production of materials on the base of rhenium,<br>molybdenum and tungsten<br>D.V. Drobot, G.A.Seisenbaeva, V.G.Kessle....  | 107 |

|  |     |
|--|-----|
| The possibilities of the high temperature galvanometric method of the production of rhenium and molybdenum articles<br>O.N.Vinogradov-Zhabrov, A.M.Molchanov,<br>L.M.Minchenko, M.F.Volkov, G.A.Panov,<br>V.A.Mezhuev, G.G.Potaskaev, V.I.Kalantyr,<br>V.S.Kurskov ..... | 108 |
| Technological aspects of production of films, alloys, compounds and metals of the group of tungsten, rhenium, and molybdenum for microelectronics<br>N.Yu.Yusupov .....  | 108 |
| Application of platinoid coatings over refractory metals using volatile fluorides<br>E.G.Rakov, M.I.Nikitin .....  | 109 |
| Study and modelling of interaction of elements in laminated composite materials based on high-melting metals<br>E.M.Slyusarenko .....  | 110 |
| Nanocrystalline hardening of hard alloys WC-Co with amorphous coating SiC<br>A.N.Tchepovoy, V.M.Bytchkov .....   | 110 |
| Production of poly- and monocrystalline tungsten samples by electrolysis of molten salts<br>A.M.Molchanov, N.O.Esina, O.N.Vinogradov-Zhabrov .....   | 111 |
| Investigation of the phase equilibria in the Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W system at 1375 K<br>E.M.Slyusarenko, E.Yu.Kerimov,<br>M.V.Sofin and A.E.Chastuhin .....  | 111 |

## SECTION I

### RAW MATERIALS AND MINERAL PROCESSING

#### **DEVELOPMENT AND USE OF A SOLVENT EXTRACTION PROCESS FOR RHENIUM RECOVERY FROM URANIUM-BEARING ORES OF NAVOI DEPOSITS**

N.M. Meshcheryakov

All-Russian Scientific Research Institute of Chemical  
Technology, Moscow

Development of hydrometallurgical methods for processing uranium ores in the 1970-1980s resulted in new technologies for integrated utilization of raw materials.

Based on the extensive experience in the field of sorption and solvent-extraction processes available, investigations were initiated in 1986 with the purpose to develop a process flow-sheet for rhenium extraction from uranium ores and solutions obtained by underground leaching of uranium at Navoi, Uzbekistan. During two years a unique flow-sheet and non-standard equipment were developed which ensured selective recovery of rhenium from solutions containing from 0.1 to 0.3 mg/l Re. This technology comprises processes for selective re-extraction of rhenium from extraction solutions of uranium production circuits with subsequent concentration and separation of rhenium from uranium and molybdenum. The crude crystals of ammonium perrhenate were subjected to double re-crystallization and washing with ethyl alcohol. After having put into operation an electrodialysis unit, the purity of ammonium perrhenate obtained corresponds to AP-0 grade.

The capacity of this unit ensures an output of 1.5 to 2.0 tpy of ammonium perrhenate depending on the rhenium content in the uranium feed material supplied to the hydrometallurgical plant.

**ISSUES RELATED TO PROCESSING OF  
UNCONVENTIONAL RHENIUM-CONTAINING  
RAW MATERIALS**

A.M. Chekmarev, I.D. Troshkina, D.G. Petrov,  
Yu.A. Kresova

Russian University of Chemical Technology  
named after D.I. Mendeleev, Moscow

Hydrometallurgical techniques for rhenium recovery from intermediate products and wastes have been discussed. These materials are generated as a result of integrated processing of some unconventional raw materials (spent washing sulfuric acid, effluents, recycled water, overflow from thickeners, hydrocarbon-containing materials, such as bituminous oil shales, highly viscous oils and natural bitumen, hard bitumen, etc.).

Basic flow-sheets have been developed and successfully tested using actual available products as unconventional raw materials for rhenium recovery.

**VOLCANIC GASES AS A NEW RESOURCE OF  
RHENIUM**

F.I. Shaderman, A.A. Kremenetsky

Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal  
Chemistry of Rare Elements, Moscow

Using the Kudryavyi volcano (Iturup Iceland, Kuril Islands) as an example, rhenium resources of volcanic gas emissions have been estimated. This new source of rare metals is estimated at  $n \cdot 10$  tpy and is of major practical significance. A technology has been developed for recovery of rhenium and associated rare metals (In, Ge, Bi, etc.) by absorption of metals from the gaseous phase with natural mineral sorbents. Rough economic estimates indicate that this resource can be exploited with high economic efficiency of production.

This report contains some data related to rhenium and other rare metals contents of gaseous emissions of various volcanoes worldwide. Prospects for the use of this new source of rare metals raw material have been discussed.

## **RECOVERY OF RHENIUM AS BY-PRODUCT OF UNDERGROUND URANIUM LEACHING**

V.V. Krotkov, Yu.V. Nesterov, L.I. Ruzin,  
M.F. Sheremetev

J.-S.C. "Atomredmetzoloto", Moscow  
All-Russian Scientific Research Institute of Chemical  
Technology, Moscow

Effective solvent-extraction and solid ion-exchange processes for recovery of rhenium as by-product from leach solution from in situ leaching of uranium ore and containing 0.1-0.5 mg/dm<sup>3</sup> Re have been tested and proven.

A mixture of trialkylamine and tributyl phosphate in a diluent was used as extractant. Sorbents were AMP and AMP anionic resins and activated carbon. Rhenium recovery from leach solutions using activated carbon was as high as 90-95% with a concentration degree of 400-500.

Elution of Re from anionic resins was performed with the aid of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions under stripping conditions, whereas in the case of activated carbon ammonia was used with subsequent concentration by amphotolytes of VP-14KR or VP-18KR grades.

The final product is ammonium perrhenate.

## **RECOVERY OF RHENIUM AS BY-PRODUCT OF TREATMENT OF MOLYBDENITE AND COPPER-NICKEL CONCENTRATES WITH THE AID OF SELECTIVE ION-EXCHANGE RESINS**

A.A. Blokhin, A.A. Kopyrin

St. Petersburg State Institute of Technology

In the process of treatment of molybdenite concentrates using nitric acid scheme route, rhenium contained in the concentrates reports to nitrate and sulfate mother solutions, while in the case of processing of copper-nickel concentrates by pyrometallurgical route, it reports into washing sulfuric acid in wet gas cleaning systems. Various weakly and strongly anionic resins with gel and porous structures have been investigated to study

their selective properties with respect to rhenium. A weakly anionic resin has been selected which has selectivity with respect to rhenium and sorption capacity not inferior to best strongly anionic resins; at the same time, it can be readily regenerated with ammonia solutions. It has been demonstrated that it can be used for effective rhenium extraction from sulfuric acid and nitric/sulfuric acid solutions containing molybdenum.

### IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR PROCESSING COPPER-MOLYBDENUM ORES FROM "ERDENET-OVOO" DEPOSIT

S. Davaanyam, I.Sh. Sataev, Zh. Baatarkhuu,  
A.M. Desyatov,\* M.I. Khersonsky\*

ERDENET Joint Venture, Mongolia

\*RF State Research Center, State Scientific Research  
Institute of Nonferrous Metals "GINTSVETMET",  
Moscow

The annual molybdenum output of ERDENET Joint Venture is 2,000 tonnes. The flow-sheet of the ore treatment plant comprises bulk flotation to produce copper-molybdenum-pyrite product, its oxidizing steaming (after thickening) in lime medium at 80-90°C during 60-90 minutes, flotation of molybdenite after washing, cleaning of the froth product (8 cleaner operations) using sodium sulfide, flotation of copper minerals to recover copper from the scavenger underflow of molybdenum flotation with depression of pyrite with lime.

The said flow-sheet ensures planned performance values with a relative copper content in the form of primary sulfides not exceeding 40%. In accordance with the annual mining schedule for a few next years, it is expected that the portion of primary ores will increase, and in this connection investigations have been carried out with the aim to improve the ore processing technology.

Laboratory and semi-commercial tests of a number of ore samples have indicated that it is possible to produce copper-molybdenum concentrates with high copper contents in the bulk flotation circuit using

collectors selective with respect to pyrite (isopropyl aeroflot, S-703) instead of butyl xanthate. Currently, preparations are made for commercial-scale tests of the said processing technology in one of the plant sections.

### **PROSPECTS FOR THE USE OF MEMBRANE TECHNIQUES FOR PROCESSING RHENIUM-CONTAINING SOLUTIONS**

I.D. Troshkina, A.M. Chekmarev, A.B. Maiboroda,  
D.G. Petrov, V.F. Malykhin

Russian University of Chemical Technology named  
after D.I. Mendeleev, Moscow  
Zhezkazgan Redmet, Kazakhstan

Membrane techniques have been proven for selective recovery and concentration of rhenium from complex multi-component systems, in particular, the method of complex formation and ultrafiltration (CF-UF) based on addition of polyelectrolyte (PE) to the solution to form a complex with the valuable constituent and subsequent ultrafiltration. Preliminary studies were carried out to investigate aggregate stability of polyelectrolytes in aqueous systems with introduction of anions. Anion concentrations were determined at which PE started to coagulate. The effects of external factors (pH value, ratio of PE to perrhenate ion, behavior of impurities) on the separation characteristics of the CF-UF process were studied. PE regeneration conditions were determined. The effect of the number of extraction-regeneration cycles on the rhenium recovery was investigated. Basic process flow-sheets were developed and successfully tested to recover rhenium from effluents and recycled water, as well as from thickener overflow at two plants.

**HYDROMETALLURGICAL RECOVERY OF  
RHENIUM AND MOLYBDENUM FROM  
TECHNOGENIC RAW MATERIALS**

A.G. Kholmogorov, O.P. Kalyakina,  
O.N. Kononova, S.V. Kachin

Krasnoyarsk State University, Institute of Chemistry  
and Chemical Technology, Siberian Division of  
Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk

Studies have been conducted to investigate technological processes for sorption concentration of rhenium on anion-exchange resins having non-porous and porous structure with heterocyclic amines and recovery of molybdenum on anion-exchange resins with macroporous structure on the basis of copolymers with long-chain binding agents and polyamines widely proven on industrial solutions with various salt background and production of pure rhenium and molybdenum salts. Anion-exchange resins of AN-82, AN-105, AN-106, and AN-108 grades can be recommended for the use in commercial units for processing rhenium- and molybdenum-bearing secondary raw materials by hydrometallurgical route, as well as for treating primary mineral raw materials (including tungsten-containing materials).

**PRODUCTS OF VOLCANIC ACTIVITY - RAW  
MATERIALS FOR PRODUCTION OF  
RHENIUM AND OTHER METALS**

G.S. Shtenberg

Institute of Volcanology and Geodynamics,  
Yuzhno-Sakhalinsk

The results of specialized geochemical, chemico-technological and geologo-economical investigations of principal possibility of extraction of rhenium and other valuable components from volcanic rocks of Kudryavyi volcano are presented. Average rhenium concentration in rock and in areas of fumarol volcanic activity makes 30 g/t, 23 components including La, Sm, Ag, Au were determined totally.

Investigations aimed at identifying new mineralization zones have been continued.

**A STUDY ON THE BEHAVIOR OF  
MOLYBDENUM AND RHENIUM IN THE  
PROCESS OF TREATMENT OF LEAD-  
CONTAINING INTERMEDIATE PRODUCTS**

T.N. Greiver, E.E. Sergeeva, T.N. Vergizova,  
I.G. Zaitseva

St. Petersburg State Mining Institute

In the process of water leaching of converter dusts from copper-nickel smelters about 5-30% of Re and 25-40% of Mo is not extracted and remains in the lead-containing residue. Certain regularities in the behavior of these metals in the process of lead recovery with the aid of chloride and alkaline solutions have been investigated. It has been demonstrated that it is feasible to recycle alkaline solutions with accumulated molybdenum. For the conditions of the Severonickel Smelter, a flow-sheet has been proposed which comprises blending of solutions from water and alkaline leaching and it has been demonstrated that the Re and Mo recovery into these combined solutions amounts to 99-100% and 97-100%, respectively. Extraction of Mo and Re from solutions is accomplished with the aid of selective sorption on anionic resins.

**ION-EXCHANGE PROCESSES FOR EFFECTIVE  
SEPARATION AND PURIFICATION OF  
TUNGSTEN AND MOLYBDENUM**

A.A. Blokhin, A.A. Kopyrin, E.A. Pirmatov,  
I.S. Asadov

St. Petersburg State Institute of Technology,  
Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant

Ion-exchange processes for purification of ammonium molybdate and ammonium tungstate solutions to remove tungsten and molybdenum, respectively, have been developed and introduced on a commercial scale. The former process is designed to

adjust the parameters of feed solution and subsequently pass it through a column with anion-exchange resin, which selectively sorbs tungsten; the latter process is based on treatment of feed solution with measured amounts of sulfidizing reagent to convert molybdenum into thiocomplexes, after which it is passed through a column containing anion-exchange resin selectively sorbing molybdenum thiocomplexes. The use of these processes ensures a decrease in the said impurities concentrations by a factor of at least 100 and production of respective salts with a content of the impurity element of  $n \cdot (10^{-4} - 10^{-3})$  % by mass.

### **SOLVENT-EXTRACTION TECHNIQUES FOR PROCESSING TECHNOGENIC RHENIUM-CONTAINING RAW MATERIALS**

V.F. Travkin, N.E. Nekhoroshev

RF State Research Center, State Scientific  
Research Institute of Nonferrous Metals  
“GINTSVETMET”

Leaching of technogenic rhenium-containing raw materials can produce hydrochloric, nitric or sulfuric acid or alkaline leach solutions. The most efficient method for selective recovery of rhenium from such solutions is solvent extraction.

The solvent extraction of rhenium is dependent not only on the nature of the organic extractant used, but also on the acidity of the aqueous phase, valence of rhenium, nature and concentration of leachant, as well as the nature of organic diluent.

In order to extract rhenium from weakly acidic aqueous solutions ( $\text{pH}=2-3$ ), it is reasonable to use tertiary and secondary aliphatic amines.

Extraction technology has been tested for rhenium recovery from spent catalysts to produce metallic rhenium or ammonium perrhenate.

**DEVELOPMENT AND TESTING OF SOLVENT-EXTRACTION PROCESS FOR RHENIUM RECOVERY FROM LEAD-CONTAINING DUSTS SULFATIZATION SOLUTIONS**

G.K. Kulmukhamedov, L.M. Kopanev, I.Yu. Fleitikh,\* G.L. Pashkov\*, A.I. Kholkin\*\*

I-S.C. "Gidrosvetmet Institute", Novosibirsk  
\*Institute of Chemistry and Chemico-metallurgical Processes, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk

\*\*Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

The rhenium recovery from sulfate-chloride solutions from lead production using solvent-extraction with trialkylamine (TAA) is hindered by concurrent extraction of rhenium and cadmium.

The report presents the following results of a series of studies aimed at development of a rhenium extraction process for chloride-sulfide solutions obtained as a result of lead-bearing dusts processing:

- solvent extraction of rhenium and cadmium has been investigated using mixtures of TAA and various organic acids;
- optimum composition of an extractant for maximum rhenium recovery has been determined;
- feasibility of selective separation of rhenium and cadmium at the re-extraction stage has been demonstrated;
- results of enlarged laboratory scale and commercial-scale tests have been presented for dusts from the sintering plant of the Chimkent lead smelter.

The said technology has been patented in Russia and Kazakhstan.

**DEVELOPMENT, INTRODUCTION AND IMPROVEMENT OF SOLVENT-EXTRACTION PROCESS FOR AMMONIUM PARATUNGSTATE PRODUCTION**

G.P. Giganov, V.G. Giganov

RF State Research Center, State Scientific Research Institute of Nonferrous Metals "GINTSVETMET"

The solvent-extraction technology developed in the Gintsvermet Institute for tungsten recovery was

introduced commercially at the Nalchik Hydrometallurgical Plant in 1985 and at the Kirovograd Sintered Carbide Plant in 1996. Technical-grade trialkylamine containing 85% tertiary amines was used as an extractant.

Taking into consideration some serious drawbacks of this extractant, a modified reagent has been developed and introduced at both of the above plants, which made it possible to:

- completely eliminate formation of a third phase, reduce the concentrations of extractant and acid for acidification;
- reduce the concentration of free extractant and co-extraction of impurities, ensuring thereby better quality of the final product.

However, the extraction is accomplished in acidic solutions with a pH value of 1.5-2, which causes corrosion of equipment and an excessive consumption of reagents.

As a result of the studies conducted, an extractant has been found capable to extract tungsten at pH=5-5.5, which substantially simplifies maintenance of the equipment.

A technology has been developed for direct tungsten extraction from soda solutions obtained as a result of pressure leaching of scheelite concentrates.

After the tungsten extraction, the soda solution with impurities is recycled to the pressure leaching circuit. Any use of acids has been eliminated and the discharge of salt solutions substantially reduced.

#### **UTILIZATION OF TAILINGS GENERATED BY THE INGICHKINSKI TUNGSTEN MINE**

**A.B.Yezhkov, Kh.Sharipov, I.O.Shnel**

**National Organization "SpetsSplav", Tashkent  
Ingichkinski Experimental Expedition, Ingichki,  
Uzbekistan**

As a result of processing ores from the Ingichkinski tungsten deposit, substantial amounts of tailings have been accumulated with tungsten oxide contents of 0,07-0,08%.

Technological tests and marketing studies have demonstrated that it appears reasonable to upgrade

the tailings using gravity beneficitation methods to produce tungsten concentrates suitable for commercial processing in Uzbekistan.

Tests were run at the Ingichkinski ore processing plant using a continuous process flow-sheet comprising three stages of beneficitation: cone separators, four-deck concentration tables of SKO-30 type and concentration table of SKM-7,5 type, and magnetic separator of EBV-1 type. The tests made it possible to select optimum process conditions ensuring production of tungsten concentrate containing 25-30% tungsten oxide.

A study of hydrometallurgical processing of the concentrate produced has indicated that tungsten recoveries of as high as 91-98% might be obtained by autoclave soda leaching.

The said technology for processing of stockpiled tailings has been introduced on commercial scale.

#### **ORGANIZATION OF COMMERCIAL RECOVERY OF RHENIUM AND OTHER VALUABLE CONSTITUENTS FROM SECONDARY RAW MATERIALS**

A.V.Yelutin, M.V.Istrashkina, Z.A.Peredereva,  
M.N.Butova

State Research Center of RF, State Research  
Institute of Rare-Metals Industry "Giredmet",  
Moscow

The paper presents data relating to efficient techniques for recovery of rhenium and other valuable constituents from various types of secondary raw materials (spent alumino-platinorhenium catalysts and rhenium-containing alloys).

Economic viability of processing of secondary rhenium-bearing raw materials has been demonstrated.

In order to extract rhenium and platinum from spent alumino-platinorhenium catalysts several process routes have been proposed which differ from each other in the methods used both for opening-up and subsequent extraction of rhenium and platinum. All

technical decisions developed guarantee high rhenium and platinum recoveries (93% and 98%, respectively). Methods for processing of rhenium-containing alloys (both binary and multicomponent) designed for extraction of rhenium and other valuable constituents (nickel, cobalt, tantalum, tungsten, molybdenum) are discussed.

## RARE METALS PRODUCTION AND MINERAL RESOURCES IN UZBEKISTAN

Kh.T.Sharipov, E.I.Nikolaeva,  
M.A.Kazhikhin

National Organization "SpetsSplav"  
Institute of Mineral Resources, Tashkent, Uzbekistan

One of the first priorities in the current development of the Republic of Uzbekistan is development, utilization and extension of the mineral reserves of rare metals and trace elements, as well as an increase in their production for both domestic consumption and export. In order to attain this objective the RU State Committee of Geology has conducted an analysis of the prospects for development of the reserves of trace elements, elaborated scientific methods for forecasting, prospecting and appraisal of rare metals occurrences, and carried out studies of the mineralogical and geochemical properties of the existing deposits, including the use of unconventional types.

It has been demonstrated that the Republic of Uzbekistan has considerable geological reserves of rare metals and trace elements; as for molybdenum and rhenium resources it is among the first ten countries in the world and hold third place among the CIS countries. The degree of proven reserves is fairly high, the ratio of proven reserves to these currently exploited is 3:1.

Currently, the main source for molybdenum and rhenium production is molybdenum concentrates from unique complex copper-containing porphyry deposit of the Almalyk region. The ore containing over 10 associated valuable constituents is processed at the Almalyk Mining and Metallurgical Complex. However, the qualitative characteristics of trace

elements reserves are not quite satisfactory with respect to up-to-date requirements, which necessitates improvement of techniques used both for mining and especially for treatment of ores.

Issue related to the use of secondary raw materials have been also discussed.

### **ASPECTS AND CURRENT STATUS OF INTEGRATED PROCESSING OF ORES AND OTHER RAW MATERIALS CONTAINING RARE METALS**

Kh.T Sharipov

National Organization "SpetsSplav"  
Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the  
Republic of Uzbekistan, Tashkent,

It has been demonstrated that some specific geochemical features of ore formation processes in Central Asia contributed to concentration of many rare, trace, noble and rare-earth metals. Ore deposits of this region are unique as to their mineralogical and chemical forms of occurrence. On the other hand, development of the mining, metallurgical, chemical and petrochemical industries resulted in generation of secondary and man-made sources of rare metals.

Based on geological and geochemical investigations, data have been obtained which refer to concentrations of rare, trace and other metals in polymetallic raw materials and ores ("sandstone type"). Distribution of valuable constituents throughout various steps of beneficiation and metallurgical processing at mines and metallurgical facilities of Uzbekistan has been studied with the aid of modern analytical instruments.

Using Re and Co as examples, it has been demonstrated that there are ways for improving the metals recoveries from waste materials, residues, and sludges; results of metallurgical tests are discussed.

Some non-conventional raw material sources for rare metals production are considered, i.e., technogenic wastes generated by the chemical, petrochemical, and electronics industries. Data is presented relating to processing of spent catalysts containing Mo, Bi, Co, and other valuable metals. It has been demonstrated

that electronic scrap and wastes can be effectively utilized for precious metals extraction; waste cakes and tailings accumulated in Uzbekistan can be used as valuable raw materials.

Issues relating to production of metals of high purity (99,99% and 99,999%) and products thereof both for export and as substitutes for imported materials, are discussed.

## SECTION II

### METHODS FOR TREATMENT OF RAW MATERIALS, PRODUCTION OF METALS AND METAL COMPOUNDS

#### CURRENT STATE AND OUTLOOKS FOR DEVELOPMENT OF TUNGSTEN-MOLYBDENUM INDUSTRY IN CIS COUNTRIES

E.I. Gedgagov, A.D. Besser

RF State Research Center, State Scientific Research Institute of Nonferrous Metals "GINTSVETMET"

Data related to raw material reserves, the level of technology and quality of products manufactured by enterprises of the tungsten-molybdenum industry in the CIS countries are presented. The main factors, on which penetration into the world markets is dependent, include lower production cost, improved quality of products to be ensured by using state-of-the-art technologies, such as ion-exchange processes in hydrometallurgy, plasma chemical processes in powder metallurgy, etc. It is essential to introduce some advanced developments made in a number of research institutions for production of high-grade concentrates, liberation of upgraded products and waste materials, treatment of pure compounds of molybdenum, tungsten, and rhenium to produce metals and products.

**PROSPECTS FOR METALLOTHERMY  
IN PRODUCTION OF REFRACtORY  
TRACE METALS AND THEIR  
COMPOUNDS**

V.V. Lazarenko, A.P. Parshin, V.V. Shatalov

All-Russian Scientific Research Institute of Chemical  
Technology, Moscow

Metallothermic processes have especially promising prospects for development of resource-conservation and energy-saving processes not only for production of master alloys, alloys and pure metals, but also some inorganic compounds with high properties.

The research results obtained over the recent years made it possible to develop high-efficiency processes on the basis of metallothermy, and in particular aluminothermy for production of:

- a) Re-Mo-Ni-Al master alloy for aircraft industry;
- b) high-quality fused tungsten carbide required for manufacture of both drill tools and hard alloys;
- c) fused metal molybdenum.

**CONTINUOUS UNIT FOR HYDROGEN  
REDUCTION OF REFRACtORY METALS  
POWDERS**

M.M. Spivak, V.E. Khrapunov, A.T. Shoinbayev,  
Zh.A. Akimzhanov

Institute of Metallurgy and Mineral Beneficiation,  
Almaty, Kazakhstan

A continuous vibration-type unit for hydrogen reduction of refractory metals powders has been developed.

The said vibration-type unit permits a substantial decrease in the production cost as compared with conventional equipment due to automation of the process and lower electric power and hydrogen requirement.

## **PRODUCTION OF REFRACTORY METALS USING SORPTION PROCESSES**

V.A. Peganov, A.N. Vaskakov,  
T.V. Molchanova, T.P. Kharina

All-Russian Scientific Research  
Institute of Chemical Technology, Moscow

Based on the experience gained by application of ion-exchange techniques for hydrometallurgical uranium extraction, some process flow-sheets have been developed for treating various raw materials containing refractory metals. The basis for such flow-sheets is sorption processes for extraction and concentration of metals ensuring high quality of products and improved overall recovery of valuable metals.

The most efficient ion-exchange resins are sorbents of vinylpyridine type. Special-purpose synthesis has permitted an effective combination of advantages of macroporous structure of the sorbent and chemical properties of refractory metals.

Extensive prospects for sorption technology application will extend the raw materials basis for production of refractory metals.

## **NEW TRENDS IN TECHNOLOGY OF PRIMARY PROCESSING OF TUNGSTEN CONCENTRATES**

A.S. Medvedev

Moscow Institute of Steel and Alloys

A review of new technologies developed in the Moscow Institute of Steel and Alloys and in cooperation with the Giprosvetmet Institute is presented covering processes for primary processing of tungsten-bearing raw materials: double-stage autoclave soda leaching of wolframite and scheelite concentrates with recycling of a part of waste cakes to the head of the process; autoclave soda leaching of wolframites mechanochemically modified in calcium salt solutions; oxidation leaching including high-

temperature autoclave soda leaching of wolframites; various modifications of low-temperature leaching of wolframites with alkali solutions; nitric acid leaching of scheelite concentrates with recycling of a part of tungstic acid to the head of the process, decomposition of wolframites in low-melting eutectic melt of soda and saltpeter.

**RHENIUM AND OSMIUM RECOVERY  
IN THE PROCESS OF ROASTING OF  
MOLYBDENUM-BEARING  
INTERMEDIATE PRODUCT**

T.N. Greiver, E.V. Popkov, V.M. Piletsky,  
Yu.N. Tsoi, B.P. Rudenko

St. Petersburg State Mining Institute  
Almalyk Mining and Metallurgical Complex,  
Uzbekistan

A process flow diagram has been developed for integrated processing of molybdenum-bearing intermediate product comprising its roasting in order to evaporate osmium and rhenium into a gaseous phase, their absorption and subsequent recovery, as well as processing of cinder using conventional techniques. The said intermediate product obtained at Almalyk has a high content of organic matter, which results in scattering of fumes throughout the flue ducts and hinders their concentration. Feasibility of combustion of the organic constituents directly in the furnace unit has been investigated and as a result a recovery of at least 92% of rhenium and osmium from the intermediate product into the fumes was achieved along with a high degree of their absorption from the gaseous phase. An improved design of a shaft furnace for molybdenum middling roasting has been proposed.

**TECHNOLOGY FOR RHENIUM  
RECOVERY FROM SOLUTIONS  
WITH EXTREMELY LOW  
CONCENTRATIONS**

V.I. Volk, A.Yu. Vakhrushin, A.D. Besser\*

RF State Research Center, All-Russian Scientific  
Research Institute of Inorganic Materials named  
after Academician A.A. Bochvar

\*RF State Research Center, State Scientific Research  
Institute of Nonferrous Metals "GINTSVETMET"

A processing technology has been developed for rhenium recovery from process solutions obtained at copper production plants and containing about 0.1 mg/l Re (recycled solutions at ore treatment plants, drainage effluents from tailings ponds, etc.). The said technology is based on rhenium recovery from aqueous solutions using strongly anionic resins, elution of rhenium from resins with organic solutions of tertiary amines and subsequent re-extraction of rhenium from amines with aqueous ammonia solutions.

The tests conducted at a pilot plant (six full-scale process circuits) using actual process solutions of the DzhezkazganTsvetmet Company have indicated that a recovery of 70-80% of rhenium from such solutions can be achieved with concentration rates of  $10^3$ - $10^4$ . Despite the complex composition of the solutions used and the presence of organic impurities (flotation reagents, flocculants, etc.), no degradation of the anion-exchange resin and the amine solution was recorded, while the process itself remained stable.

In the same process, about 40-50% of copper dissolved in the process solutions was recovered as by-product. The bulk of copper readily separates from rhenium at the stage of washing of saturated sorbent with aqueous ammonia solution to remove slimes prior to rhenium elution with amine solution. The final eluate contains 100-200 mg/l copper and 400-600 mg/l rhenium; it can be further processed using conventional solvent-extraction or sorption techniques to produce ammonium perhenate.

## **OPTIMIZATION OF DILUENT FOR RHENIUM (VII) EXTRACTION WITH TRIALKYLAMINES**

V.I. Volk, A.Yu. Vakhrushin

RF State Research Center, All-Russian Scientific  
Research Institute of Inorganic Materials named  
after Academician A.A. Bochvar

Extraction properties of a system based on trialkylamine solution in polyalkylbenzene as an extractant for rhenium (VII) recovery from sulfuric acid solutions have been investigated. The parameters obtained were compared with those of a common commercial extractant (trialkylamine solution in a mixture of technical-grade alcohols and kerosene). The proposed system possesses somewhat higher extraction ability with respect to rhenium due to the absence of the depressing effect of alcohol. The solubility of amine sulfates in polyalkylbenzene is comparable with that of the alcohol-kerosene diluent, but the fact that the former consists of only two components substantially simplifies the control over its composition in commercial processes.

As a polyalkylbenzene, it is proposed to use a mixture of triethylbenzene isomers (including at least 75% of 1, 3, 5-triethylbenzene), which ensures an optimum combination of physical and chemical properties (isotherm of rhenium (VII) extraction with trialkylamine, viscosity, surface tension) and technological properties of the extractant (solubility in aqueous solutions, rate of delamination, flash point of organic solution).

## **SOME PROCESSES FOR PRODUCTION OF TUNGSTEN COMPOUNDS**

N.N. Rakova, A.V. Balzovsky, L.M. Leonova, V.K.  
Rumyantsev\*

Moscow Institute of Steel and Alloys  
\*All-Russian Scientific Research Institute of Hard  
Alloys, Moscow

Ammonium paratungstate (APT) is an intermediate product for tungsten production; its properties and methods of production are dependent on the quality

requirements for particular tungsten products. In the recent years, special high-purity APT is used for production of blue tungsten oxide (BTO) which is used for manufacture of cemented carbides and non-sagging tungsten filament. APT of special purity is obtained using a complex flow-sheet; direct recrystallization is not applied due to the low solubility of APT in water or aqueous ammonia solution. Optimization of the dissolution conditions and preliminary low-temperature calcination made it possible to apply a simple process flow-sheet for production of APT of higher purity with a total impurities content of not more than 0.007%.

An analysis of the data available in the literature indicates, that BTO produced commercially has a complex chemical and phase composition. It depends on the application for BTO and is attributable to the method used for its manufacture. BTO properties and methods for its production have been studied using apparatus of different types.

In the process of wolframite opening-up, iron, manganese, tantalum, niobium, and scandium remain in the waste cakes and can be potentially extracted. These residues constitute a technogenic resource with concentrations of valuable constituents higher than in natural mineral deposits. A process has been investigated and proposed for commercial use to produce high-grade manganese-containing concentrate suitable for production of ferroalloys, chemical compounds for various applications and chemical electric power sources.

#### **TECHNOLOGY AND EQUIPMENT FOR CONTINUOUS HYDROTHERMAL PRECIPITATION OF MOLYBDENUM TRIOXIDE FROM SALT SOLUTIONS**

A.T. Shoinbayev, G.A. Trushin, A.D. Dadabayev

Institute of Metallurgy and Mineral Beneficiation,  
(National Center on Complex Processing of Mineral  
Raw Materials of Kazakhstan Republic) Almaty

Basically new technology for precipitation of molybdenum trioxide under hydrothermal conditions from leach solutions has been developed and is

offered for implementation by the Institute of Metallurgy and Mineral Beneficiation. This technology makes it possible without any radical changes in the existing molybdenum production circuits, to ensure within a reasonably short time production of high-quality molybdenum products.

### **INVESTIGATION OF PROCESSES FOR INTEGRATED TREATMENT OF REFRACOORY METALS CONCENTRATES AND WASTES**

V.A. Krasilnikov, G.G. Andreev, F.A. Voroshilov,  
T.I. Guzeeva, A.S. Levshanov,  
Yu.F. Kobzar\*, A.N. Kachaev\*, V.P. Shedikov\*,  
T.S. Zaitseva\*, V.P. Stolbov\*

Tomsk Polytechnic University, Tomsk  
\*Siberian Chemical Plant, Seversk

The use of refractory metals: tungsten, rhenium, molybdenum and their alloys in nuclear and rocket technology, electronics, chemical industry and other sectors of science and technology requires efforts to improve the processes used for their production, extend the range of products and reduce the costs. In this connection it is essential to process waste materials containing refractory metals.

One of the possible routes for improving the technology for rhenium production is the use of gaseous fluoride flow-sheet for treating metallic waste and concentrates of rhenium, tungsten and molybdenum.

### **RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF TUNGSTEN COMPOUNDS**

G.V. Veryovkin  
J.-S.C. "West Siberian Company", Novosibirsk

The conventional modern technologies for production of tungsten compounds entail high reagent requirements and generate large amounts of environmentally hazardous salt effluents.

In cooperation with a number of institutes of the Academy of Sciences and specialized institutions for

applied research, we have developed over the past 15 years a concept based on solvent-extraction (or solid resin sorption) for concentration of tungsten directly from filtered liquors without neutralization of excessive soda or alkali. In the recent years, the development of this closed-cycle technological process has been completed.

The studies carried out over a few past years on the macrokinetics of the process have indicated that despite the low exchange capacity of the extractants used for tungsten concentration, the parameters of mass transfer exceed those of the processes commonly used for tungsten compounds production. This permits an almost twofold reduction in the volume of the technological equipment used.

### **TECHNOLOGY FOR PROCESSING TUNGSTEN-CONTAINING WASTES**

V.A. Krasilnikov, G.G. Andreev, F.A. Voroshilov,  
T.I. Guzzeva, A.S. Levshanov,  
Yu.F. Kobzar\*, T.S. Zaitseva\*,  
A.K. Ledovskih\*, A.N. Kachaev\*, V.P. Shedikov\*,  
E.O. Portnyagina\*

Tomsk Polytechnic University, Tomsk.

\*Siberian Chemical Plant, Seversk

The main purpose of this study was to investigate the process for treating tungsten-containing wastes and produce metallic tungsten in the form of powder, tungsten coatings or compact components.

A comparison of traditional methods used for processing tungsten-containing wastes with the proposed process for fluoride treatment indicates, that the latter has obvious advantages.

### **RESOURCE CONSERVATION IN THE PROCESS OF HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF TUNGSTEN PRODUCTS**

L.I. Klyachko, V.N. Glushkov, V.K. Rumyantsev  
All-Russian Scientific Research and Design Institute  
of Refractory Metals and Hard Alloys, Moscow

Production of tungsten and tungsten-containing alloys is based on the use of tungsten compounds as

raw materials and their purity determines to a very considerable extent the quality of final products.

Most substantial removal of impurities contained in tungsten ores is accomplished in the process of hydrometallurgical treatment of tungsten concentrates.

This report considers issues related to opening-up of tungsten concentrates to obtain a soluble tungsten compound, i.e., sodium tungstate, and new methods for processing its solutions using ion-exchange technique. An essential factor is optimal processing of tungsten-containing waste materials. Some other methods have been also discussed.

A third very important process for production of tungsten compounds is treatment of effluents generated as a result of hydrometallurgical processes. The report considers most recent processes for recovery of tungsten and a number of chemical compounds from waste waters.

Methods ensuring saving of tungsten resources, reagents, and capital costs discussed in this paper have already found practical application in the industry.

### **INTRODUCTION OF ION-EXCHANGE TECHNOLOGY FOR PURIFICATION OF AMMONIUM TUNGSTATE SOLUTIONS TO REMOVE MOLYBDENUM**

E.A. Pirmatov, A.A. Blokhin

Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant

The content of molybdenum impurity in tungsten wire for manufacture of common incandescent lamps and halogen lamps should not exceed 0.03% and 0.005% by weight, respectively.

A series of studies has been carried out to investigate removal of impurities, including molybdenum, from ammonium tungstate solutions resulted in selection of an ion-exchange technology comprising the following major steps:

- treatment of the solution with measured quantities of ammonium sulfide to convert molybdenum into a thiocomplex  $[\text{MoS}_4]^{2-}$ ;

- passing the solution through a column with strongly anionic resin for selective sorption of molybdenum;
- evaporation of purified solution and crystallization of ammonium paratungstate;
- regeneration of the anion-exchange resin by treating it with oxidant solution.

As a sorbent, anion-exchange resin of VP-1Ap grade was selected; it is similar with respect to its capacity to other strongly anionic resins (AM, AM-p), but it is easier to regenerate and has better chemical stability under operating conditions in sorption-regeneration cycles. Nitric acid solution is used as oxidant.

Introduction of this development has permitted the Plant to produce high-purity tungsten products and keep within the specified molybdenum impurity content.

### **PREPARATION OF SCHEELITE CONCENTRATE PRIOR TO HYDROMETALLURGICAL PROCESSING TO IMPROVE TUNGSTEN RECOVERY**

E.A. Pirmatov

Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant

Residual flotation reagents in scheelite concentrate are not decomposed during autoclave soda leaching and result in flotation of tungsten into froth product formed by emission of CO<sub>2</sub> and steam. As a result, the degree of tungsten transfer into sodium tungstate solution decreases, i.e., the recovery of the valuable constituent is reduced.

In order to remove the residual flotation reagents, liquid glass, carbonate and sulfide impurities from scheelite concentrate, a process has been developed and introduced for preparation of concentrates for subsequent treatment. This process comprises:

- calcination in rotary kilns at 400-420°C;
- washing with mineral acids (25-30 g/l nitric acid solution).

As a result of the implementation of this process, the tungsten content of the waste cakes has been reduced to 0.8-0.9%, while the tungsten transfer into the

solution improved by 1.5-2.0%. At the same time, the content of tungsten oxide in the treated concentrate increased to 72% (instead of common 60-65%).

## **INTEGRATED UTILIZATION OF INDUSTRIAL EFFLUENTS FROM HYDROMETALLURGICAL FACILITIES FOR TUNGSTEN AND MOLYBDENUM PRODUCTION**

E.A. Pirmatov

Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant

The composition of effluents from hydrometallurgical facilities for molybdenum and tungsten production has been investigated. They contain mainly sodium nitrate, ammonium nitrate, sodium sulfate, and ammonium sulfate. Metal impurities include tungsten, molybdenum, rhenium, and rather considerable amounts of copper and iron. Processes available currently for removal of copper and iron ensure virtually complete removal of these impurities. Soda ash and technical-grade sodium nitrate are produced from effluents contaminated with sodium nitrate; at present those products are imported to the Republic of Uzbekistan. The remaining effluents are evaporated to dryness leaving a mixture of salts consisting of sodium and sulfoammonia nitrates, sodium and ammonium sulfates, and suitable for the use as complex fertilizer enriched in microelements.

## **USE OF SURFACE-ACTIVE AGENTS IN HYDROMETALLURGY OF TUNGSTEN**

E.A. Pirmatov, B.D. Dyusebekov

Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant

New technology has been developed and introduced commercially for the use of surface-active agents in the process of silicon removal from tungstate solutions.

The effect of temperature, concentrations of surfactants, mineral acids, and their ammonium salts on silicon precipitation has been studied in the process of neutralization of soda solutions of tungstates. Optimum process conditions have been established.

The proposed technology has been introduced on full scale in the No.4 Department of the Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant and ensured a substantial reduction in the losses of tungsten incurred in the hydrolytic tungstate solution purification process for silicon removal due to incomplete precipitation, inadequate filtration and entrainment of the valuable constituent with silicic acid. The silicon removal efficiency has been improved and the residual silicon content of metallic tungsten does not currently exceed 0.003% by weight.

#### **RAPID DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN PROCESS SOLUTIONS BY DERIVATIVE SPECTROPHOTOMETRY**

Yu.V. Demin

Vernadsky Institute for Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences

It has been found that the method of first-order derivative permits a significant improvement of the selectivity of Mo determination in the presence of Nb and V (without their preliminary separation) in sulfuric acid medium in the presence of hydrogen peroxide and sulfonitrazo.

A rapid (8-10 min), highly sensitive (up to 1 mg/l Mo) and selective method has been developed for determination of Mo in process solutions (Mo can be determined in the presence of 1000-fold amounts of Nb, fluoride ions and other elements, 30-fold amounts of V, etc.). The said method has a high reproducibility: Sr = 0.16 for 3.1 mg/l Mo.

## **RAPID ANALYSIS OF NATURAL AND TECHNOLOGICAL MATERIALS FOR RHENIUM CONTENT**

L.V. Borisova, Yu.V. Demin, O.D. Bozhkov\*

Vernadsky Institute for Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences

\*Institute of General and Inorganic Chemistry,  
Bulgarian Academy of Sciences

A series of direct kinetic methods using photometric or visual indication and based on redox reactions of organic reagents catalyzed by rhenium have been developed for analytical testing of materials for their rhenium content in reactive media obtained after decomposition of such materials.

Highly sensitive and selective methods have been developed on the basis of redox reactions of diphenylamine in a mixture of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl, sulfonitrazo-P in a mixture of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>, dimethyl-dithiooxamide in concentrated NaOH in the presence of oxidants. The methods are not inferior to AES-ICP and mass-spectral methods with respect to their sensitivity, but they are more economic (they do not require expensive equipment), ensure rapid analysis (15-20 min) and do not need any pre-concentration and separation of Re from the matrix. The said methods have been successfully applied for routine analysis of process solutions and products of volcanic activity (Kuril Islands) under both stationary and field conditions.

## **BASIC CONDITIONS FOR IMPROVEMENT OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSES FOR TREATING MOLYBDENUM-CONTAINING RAW MATERIALS**

A.E.Vorobyev, V.V.Khabirov\*

Moscow State Mining University  
\*National Academy of Sciences of Kyrgyzstan

It has been demonstrated that improvement of processes used for opening-up of molybdenum-containing raw materials by hydrometallurgical techniques should be based on inhibition of

accompanying reactions and enhancing the feed reagents and interacting media.

It has been shown that in the process of opening-up of molybdenum-rhenium sulfide raw materials by nitric acid, a number of secondary deleterious processes takes place which impair recoveries of molybdenum and rhenium and result in generating substantial amounts of waste cakes containing as much as 1,0-3,5% Mo and 0,01% Re.

An inhibition method has been developed and introduced on a commercial scale for chemical and thermal treatment of ores with concentrated sulfuric acid under normal pressure at temperatures within 120-160°C. This method makes it possible to eliminate any adverse effects of diffusive nature, ensures destruction of organic impurities, prevents formation of elemental sulfur and polymolibdates, and eliminates shielding of valuable constituents by gangue minerals, ensuring thereby high recoveries of valuable metals at subsequent processing stages.

#### **THE DEVELOPMENT OF A UNIFIED METHOD FOR RHENIUM IDENTIFICATION IN MULTICOMPONENT OXIDE COMPOSITIONS**

D.V. Drobot, A.V. Beliaev, V.A. Koutvitsky,  
A.P. Rysev

Lomonosov Moscow State Academy of Fine  
Chemical Technology.

The report is devoted to development of an effective method for synthesis of glassy rhenium-containing reference samples for X-ray fluorescent analysis on the basis of bismuth and boron oxides. The technique proposed is based on the introduction of rhenium as a low-volatile oxide (rhenium (IV) oxide) in these samples. The preliminary data on the atomic emission spectroscopy with ICP study of  $\text{MoO}_3\text{-ReO}_3$  mixtures provide some evidence for the correctness of the idea. The concentration of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is 70 wt.%. The thermal processing was carried out in a wide range of temperature (400°C-1050°C). The optimum conditions for the synthesis of these glass samples with different  $\text{ReO}_2$  content (from 0.1 to 3 wt.%) are found to be as follows. At first, the solid

solution of Bi and Re oxides is obtained at 750°C in 3 h in order to decrease the temperature at which the vitrifying mixture melts, then it is melted with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 800°C in 1 h. The glasses obtained were investigated by X-ray fluorescent analysis and by absorption spectroscopy following the rhodanate technique. A buffer effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of concentrated HCl was established. The results obtained allow rhenium to be detected in oxide mixtures within a range of rhenium content of 0.01 to 10 wt. % at S<sub>r</sub> = 0.03.

### SECTION III

#### ALLOYS AND THEIR APPLICATIONS

##### CHEMISTRY OF POWDER METALLURGICAL PRODUCTION OF NON SAG TUNGSTEN FILAMENT

H.-J.Lunk

OSRAM SYLVANIA Products Inc., Towanda,  
Pa 18848, USA

The manufacture of incandescent lamps can be described as the first high technology industry. Despite progress with other light sources with much higher light yield, very large numbers of incandescent lamps are in use, and for some applications there is still no viable alternative.

All over the world the P/M manufacturing of tungsten wire for incandescent lamps starts from "tungsten blue oxide" (TBO), industrially produced by calcination of ammonium paratungstate tetrahydrate (APT·4H<sub>2</sub>O), (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]·4H<sub>2</sub>O, in hydrogen. TBO does not represent a well-defined compound, but it is only the designation of a blue-colored product with the overall composition xNH<sub>3</sub>·yH<sub>2</sub>O·WO<sub>n</sub>, where n<3. Besides crystalline compounds (WO<sub>3</sub>, hexagonal tungsten bronze phase, W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>, W<sub>18</sub>O<sub>48</sub>, WO<sub>2</sub>) TBO may contain up to 50% of amorphous phases.

Chemical, quantitative X-ray powder diffraction and  $NH_4^+ / K^+$  exchange analyses, and also high-resolution  $^1H$  NMR investigation give a complete and consistent characterization of different TBOs. Only TBOs with a certain content of hexagonal ammonium tungsten bronze,  $h\text{-}(NH_4)(WO_3)_{(0,33)}$ , reveal the incorporation of  $K^+$  via an ion exchange mechanism during the doping process.

The "doping" of TBO is done with aqueous solutions containing potassium, silicon and aluminum with a total concentration of about 5000 ppm and leads to the outstanding high-temperature creep resistance of the so-called NS (non sag) - tungsten wire. Doped tungsten wire is unique in that it is a composite between two non-alloyable elements, tungsten and potassium. The creep resistance is due to a minute concentration of potassium of about 70 ppm distributed in tungsten wire as longitudinal rows of liquid or gaseous bubbles. Silicon and aluminum serve exclusively as "helpers" during the reduction and sintering stages.

## PRINCIPLES OF RHENIUM ALLOYS DEVELOPMENT

K.B. Povarova, M.A. Tylkina

A.A. Baikov Institute of Metallurgy,  
Russian Academy of Sciences

The procedures used for development of rhenium-base and rhenium-containing alloys are based on phase diagrams, composition-properties diagrams and special features related to the effect of thermal plastic treatment on the structure and properties of alloys. Studies of two- and multi-component phase diagrams of rhenium-containing alloys made it possible to identify regions of homogeneity of solid solutions, where rhenium acts as a basis or an alloying component, as well as homogeneity regions of intermetallic compounds, and temperatures of phase transitions. These data enabled the researchers to establish specific regularities in physical and chemical interaction of rhenium with other elements of the Periodic table and identify compositions,

which have good prospects for development of structural alloys and/or alloys with special physical, chemical and service properties.

## **RHENIUM IN HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS FOR GAS TURBINE BLADES**

E.N. Kablov, N.V. Petrushin, N.G. Orekhov,  
G.M. Glezer

RF State Research Center, All-Russian Scientific  
Research Institute  
of Aircraft Materials, Moscow

The basic principles of alloying of heat-resistant rhenium-containing nickel alloys (polycrystalline alloys with columnar structure and single crystals, as well as eutectic composites) are discussed, including selection of chemical composition of perspective alloys and formation of pre-determined structure. It has been demonstrated that it is necessary to apply analytical methods and computer-aided designing for development of heat-resistant materials, saving thereby the experimental efforts, reducing the time required for development and substantially improving the efficiency of the development.

## **STRUCTURAL MATERIALS BASED ON SINGLE CRYSTALS OF MOLYBDENUM, TUNGSTEN AND NIOBIUM**

A.A. Yastrebkov

Scientific and Industrial Association "Luch",  
Podolsk, Moscow Region

Structural materials have been developed on the basis of single crystals of refractory metals (molybdenum, tungsten, and niobium) in the "Luch" Association. Due to the lack of boundaries between grains, single crystals provide a number of advantages as compared with traditional refractory metals with polycrystalline structure.

The manufacturing facilities available in the "Luch" Association make it possible to grow single crystals

in the form of rods, tubes, plates, sheet, foil, and multilayered products. A technology has been developed for electron-beam welding of single crystals without disturbing the single crystal structure.

The refractory single crystal alloys developed in the "Luch" Association can successfully compete with respect to their creep resistance at temperatures below or equal to the melting point with any class of polycrystalline materials. The set of technological techniques, developed in the "Luch" Association enables manufacture of single-crystal products with various pre-determined geometric shapes, sizes with preset accuracy, and surface finish. They include electrodes for thermoemission energy converters, powerful X-ray tubes, components for high-temperature devices of various types.

## REFRACTORY POWDER MATERIALS FOR HIGH-TEMPERATURE TECHNOLOGY

I.O. Yershova, Yu.V. Manegin

Institute of Powder Metallurgy, State Research Center I.P. Bardin Institute of Iron and Steel Metallurgy, Moscow

Dispersion-strengthened Mo, Mo-W, W alloys and pseudoalloys have been developed for high operating temperatures (2000-3000°C). Wrought semi-final products of these alloys ensure high strength ( $\sigma_B = 650-1000$  MPa), ductility of up to  $\delta=25\%$  at 20°C,  $\sigma_B = 40-110$  MPa at 1800°C. Sintered semifinal products made of pseudoalloys with elevated erosion-resistance have mechanical properties at a level of  $\sigma_B = 392-450$  MPa,  $\delta \geq 2\%$  at 20°C,  $\sigma_B = 22-70$  MPa at 1800°C. High-strength and wear-resistant Mo-MeO cermets (HB = 3000 Mpa,  $\sigma_B^C = 1200$  MPa) possess chemical inertness with respect to molten Fe and Ni. Nonmagnetic "heavy alloys" of W-MeO system with a density of 15-16 g/cm<sup>3</sup> and low temperature coefficient of linear expansion ( $3.3-4.0 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) have high hardness (HB=2800 MPa) and strength ( $\sigma_B = 1200$  MPa).

**DEVELOPMENT OF HIGH-TEMPERATURE  
(1800-1900°C) MOLYBDENUM HEATERS WITH  
PROTECTIVE COATINGS**

Yu.A. Vasanov, G.M. Voronin\*, A.I. Yeremina\*\*,  
V.V. Konokotin\*\*\*, A.V.Kuznetsov\*\*\*,  
E.V.Sivakova\*\*\*

Central Aerohydrodynamic Institute, Zhukovsky,  
Moscow Region

\*RF State Research Center, All-Russian Scientific  
Research Institute of Aircraft Materials, Moscow

\*\*Scientific and Industrial Association "Molnia",  
Moscow

\*\*\*State Scientific Research Institute of Graphite,  
Moscow

Taking into account the current situation with respect to high-temperature heaters, it has been proposed to focus research on improvement of protective properties of coatings on heaters made of molybdenum-base alloys.

Effective use of such heaters has been demonstrated in the process of testing high-temperature (up to 1600°C) structural elements of OK "Buran" spacecraft.

Description of an experimental thermovacuum unit with variable air pressure ( $10^{-3} + 760$  mm Hg col.) and a unique large-size molybdenum heater (900mm  $\times$  900mm in plan) of tubular type with antioxidation protective coating has been provided.

Potential applications for such heaters in civil industry are discussed.

**MOLYBDENUM-BASE ALLOYS WITH AND  
WITHOUT COATING, THEIR APPLICATIONS  
AND DEVELOPMENT PROSPECTS**

G.M. Voronin, E.V. Sivakova

RF State Research Center, All-Russian Scientific  
Research Institute of Aircraft Materials, Moscow

Starting from the 1950s, research and development of molybdenum and its alloys have been conducted in the VIAM Institute. The following alloys have been developed: VM-1, VM-1A, VM-2, VM-3, VM-3P,

VM-4, VM-5, VM-6, etc. complying with the requirements set primarily for aircraft, spacecraft and other fields of industry. Manufacturing processes have been developed and adapted: melting, deformation, mechanical treatment, welding and brazing, heat treatment, etc. Coatings for various applications and multifunctional coatings (>25), as well as processes for coating application have been developed to ensure durability of components at temperatures up to 2000°C and above in oxidizing and other environments.

## **PRINCIPLES OF TUNGSTEN-BASE ALLOYS DEVELOPMENT**

**K.B. Povarova**

**A.A. Baikov Institute of Metallurgy (IMET),  
Russian Academy of Sciences**

Development of tungsten alloys is based on the concept, which can be defined as "composition-structure-property". Some specific feature of tungsten, i.e., the highest melting point and its tendency to cold shortness, impose limitations on selection of alloying elements and phases: they should not too significantly reduce the melting point and not increase too much the rate of diffusion process development; furthermore, the elements and phases used for strengthening of an alloy should not result in a catastrophic decrease in ductility.

## **HIGH-PURITY SINGLE CRYSTALS OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM**

**G.S. Burkhanov**

**A.A. Baikov Institute of Metallurgy (IMET),  
Russian Academy of Sciences**

In the history of science, there always have been a tendency to improve the purity of compounds used. As a result of many years of research, a scientific discipline has evolved, i.e., chemistry of high-purity compounds, which incorporates as its integral part

production, analysis and investigation of properties of metals with low concentrations of impurities and crystallographic defects.

Metals of different groups have their specific properties which impose a decisive effect on selection of techniques for their production, thorough purification, analysis, single crystal growth. The present report deals with these issues using as an example single crystals of tungsten and molybdenum; it also discusses methods for separation and thorough purification, growth of single crystals from liquid phase, and formation of single-crystal structure throughout the volume of solid phase.

Special attention is given to zone-refining and use of plasma heating for growing single crystals of tungsten and molybdenum.

Examples are provided to illustrate applications of high-purity single crystals of tungsten and molybdenum in science and technology.

#### RHENIUM CATALYSTS IN REFORMING AND METATHESIS PROCESSES: OUTLOOKS FOR THEIR APPLICATION

M.A. Ryashentseva

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,  
Russian Academy of Sciences

Effective Pt, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming process account for only 30% of the total amount of catalysts used worldwide for oil refining processes. With the aid of metathesis process, valuable unsaturated alkenes and hard to reach unsaturated organic compounds are produced. The use of Re-containing catalysts makes it possible to conduct metathesis or combined metathesis under milder conditions than in the case of other catalytic systems. Rhenium catalysts show higher activity than conventional oxide catalysts, in reactions of hydrogenation of oxygen-containing compounds: carbonic acids, aldehydes, esters of fatty acids, and other products of main organic synthesis. Rhenecene hydride, rhenium pentacarbonyl, rhenium oxides and rhenium heptasulfide are efficient catalysts for hydrogenation of a number of organic compounds and condensed

N-containing aromatic molecules-products of fine chemical synthesis. In patents of recent years, a strong emphasis is on combined Re-containing catalysts on different carriers for hydrogenation of various organic compounds and improving of well-known catalysts for reforming process.

### **IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY AND OUTLOOKS FOR DEVELOPMENT OF REFRACTORY METALS COMPONENTS**

I.G. Roberov, P.A. Korchagin

Moscow Factory for Refractory Metals and Hard Alloys

An analysis of the situation related to production of a wide range of wrought semi-final and final products (rod, wire, strip, foil, pipes, tubes, etc.) made of molybdenum, tungsten, and niobium is presented using as an example the experimental factory for refractory metals and hard alloys (Moscow).

Possibilities for improving the technological processes for manufacture of components made of refractory metals under the current conditions are discussed. Technical requirements to the quality of raw materials and final products are defined. Major trends and outlooks for the development of products made of molybdenum, tungsten and niobium for various applications are considered.

### **TECHNOLOGY FOR MANUFACTURE OF COMPONENTS USING METALLIC RHENIUM**

A.A. Semin, S.V. Stepanov, E.A. Yudin, V.S. Shilkin

Experimental Chemical and Metallurgical Plant of  
Giredment, Podolsk, Moscow Region

Rhenium powder of Re 0 and Re1 grade produced at the Plant in conformity with technical specifications of TU 48-19-92-80 is used for the following purposes:

- Manufacture of vacuum-sintered rhenium blanks.

- Manufacture of rhenium rods of 10-15 mm diameter and at least 200 mm long.
- Manufacture of rhenium foil to TU 48-0533-062-91 with width 40 mm, thickness 30-40  $\mu$ m, length up to 60 mm.
- Manufacture of ingots of Re-Mo alloy to TU 48-4-197-83 and W-Re alloy to TU 48-4-285-83

Wire is manufactured from blanks of 10-20 mm diameter and at least 250 mm long by crucibleless zone-melting.

Flat rolled products are manufactured from ingots of 50-100 mm diameter and at least 100 mm long.

The rhenium content varies depending on the customer's requirement from 0.1% to 25% in W-Re alloys and from 0.1% to 47% in Mo-Re alloys.

**DEVELOPMENT AND INTRODUCTION OF AN  
INTEGRATED TECHNOLOGY FOR  
PRODUCTION OF TUNGSTEN WIRE FROM  
SCHEELITE CONCENTRATE (INCLUDING  
NEW GENERATION OF WIRE-DRAWING  
EQUIPMENT)**

E.A. Pirmatov, V.V. Goncharova, V.V. Khaidarov

Uzbek Refractory and Heat-resistant Metals Plant

New technology developed and introduced for hydrometallurgical processing of scheelite concentrates made it possible to produce ammonium paratungstate (APT) with an impurities content not exceeding 0.05% by weight. Such chemical purity is the basic requirement for subsequent APT treatment to produce blanks for tungsten wire manufacture.

The common technology for APT production for tungsten wire manufacture implies processing of wolframite concentrates to produce purified tungstic acid with subsequent APT separation.

Production of own blanks for wire production made it possible to carry out research and development studies aimed at elaborating a technology for the conditions of this particular Plant for manufacture of different wire grades, including ultra-fine wire (as fine as 14  $\mu$ m). On the basis of such technology, a concept and technical specifications were developed for manufacture of wire - drawing equipment of new

generation with a wide range of possibilities related to the control of thermoplastic deformation and annealing operations.

The required equipment was manufactured by SKET Company (Chemnitz, Germany) and was installed in the No.7 Department in 1997 without interrupting the main production operations.

### **NEW TECHNOLOGIES FOR MANUFACTURE OF PERSPECTIVE REFRactory TUNGSTEN- BASE COMPOSITIONS**

**A.F. Puzryakov, P.K. Prokopenko, I.P. Sokolov**  
State Academy of Consumer Services, Moscow

A new technology for application of high-quality coatings of metals or metal-base compositions is based on gas thermal method. Its principle is in the use of thermal energy of high-velocity stream of ionized gas produced in a plasma generator.

This method permits manufacture of coatings 0.1-10 mm thick with an adhesion strength of 20-50 MPa. The productivity of a unit which is available in stationary, mobile or portable modifications, is 5-7 kg/hour.

Possible applications of the new technology for manufacture of perspective refractory tungsten-base compositions have been discussed.

### **DETERMINATION OF RHENIUM IN ALLOYS BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE METHOD**

**L.V. Borisova, Yu.N. Dubrov**

Vernadsky Institute for Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences

Rhenium (VI) compounds have specific EPR spectra, which made it possible to develop on their basis highly selective methods for quantitative determination of rhenium. Optimum conditions have been found for formation of rhenium (VI) complexes: oxochloride  $\text{ReOCl}_5$  (1), oxobromide  $\text{ReOBr}_4$  (2) and triiodothiolate  $\text{Re(TDT)}_3$  (3). Parameters of their

EPR spectra have been identified: for (1)  $g_{\parallel}=2.011$ ,  $g_{\perp}=1.96$ ,  $A_{\parallel}/\text{cm}^{-1}=0.939$ ,  $A_{\perp}/\text{cm}^{-1}=0.915$ ; for (2)  $g_{\parallel}=2.173$ ,  $g_{\perp}=1.770$ ,  $A_{\parallel}/\text{cm}^{-1}=1.014$ ,  $A_{\perp}/\text{cm}^{-1}=0.876$ ; for (3)  $g_1=2.044$ ,  $g_2=2.016$ ,  $g_3=1.999$ . The dependence of the EPR signal intensity on the rhenium concentration is directly proportionate within the interval of  $(0.5-5)\cdot10^{-3}\text{M}$  for (1) and (2) and  $(0.1-10.0)\cdot10^{-4}\text{M}$  for (3). The said methods have high degree of selectivity and have been applied for determination of rhenium in Mo-Re, W-Re, Re-W, and Nb-Zr alloys.

**THE METHODS OF "SOFT CHEMISTRY"  
IN TECHNOLOGY OF PRODUCTION  
OF MATERIALS ON THE BASE OF  
RHENIUM, MOLIBDENUM AND  
TUNGSTEN**

D.V. Drobot, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler\*

Lomonosov Moscow State Academy of Fine  
Chemical Technology

\*Lomonosov Moscow State University

The thermal decomposition of the  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ (I),  $\text{ReMoO}_2(\text{OMe})_7$ (II),  $\text{Re}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$  (III) ( $x<0.25$ ) and  $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{acac})_2$  (IV) in air at temperatures below  $400^\circ\text{C}$  leads in case of I, III and IV to oxide powders where fine crystalline particles (the size in range  $40-60 \text{ \AA}$ ) are included into amorphous matrix. In case of II a mixture of  $\text{ReO}_3$  and  $\text{MoO}_3$  phases obtained.

In inert atmosphere and at  $300-400^\circ\text{C}$  I decomposes to  $\text{ReO}_3$  phase; II and III to a tetragonal phase with  $\text{Re}_{1-x}\text{MxO}_2$  composition ( $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $x<0.5$ ;  $\text{M}=\text{W}$ ,  $x<0.25$ ). IV yieldes spherical particles of rhenium metal.

The reduction of I-III in hydrogen atmosphere leads to formation of Re or Re-alloys in temperature range  $300-400^\circ\text{C}$ .

**THE POSSIBILITIES OF THE HIGH  
TEMPERATURE GALVANOMETRIC METHOD  
OF THE PRODUCTION OF RHENIUM AND  
MOLYBDENUM ARTICLES**

O.N.Vinogradov-Zhabrov, A.M.Molchanov,  
L.M.Minchenko, M.F.Volkov, G.A.Panov,  
V.A.Mezhuev, G.G.Potaskaev, V.I.Kalantyr,  
V.S.Kurskov

The Institute of High Temperature Electrochemistry  
of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg, Machine-building Plant, Elektrostal

The technological methods and principles of the production of the articles (including the articles of the complicated forms) were developed by electrolysis of salt melts. The rhenium foil (thickness-5-100 mcm), the wire (diameter-100-200 mcm), the equipment for the growth of the profile monocrystals, the rhenium and molybdenum pipes and crucibles (diameter  $\leq$  150 mm and wall thickness  $\leq$  6 mm), the right-angled cuvettes 150x100x50 mm were produced and tested in different organizations.

Due to the controlling structural parameters of deposited layers the exploitation time of the articles increases considerably while the primary form is constant, and there is an opportunity to realise at most their useful qualities.

The electrochemical methods allow to obtain the articles of high grade chemical purity utilising the relatively polluted used metals.

**TECHNOLOGICAL ASPECTS OF  
PRODUCTION OF FILMS, ALLOYS,  
COMPOUNDS AND METALS OF THE GROUP  
OF TUNGSTEN, RHENIUM, AND  
MOLYBDENUM FOR MICROELECTRONICS**

N.Yu.Yusupov

All-Russian Research and Design Institute of  
Industrial Technology, Moscow

Methods for production of films of tungsten, rhenium, and molybdenum, as well as their alloys and compounds for microelectronics applications are

discussed. Special attention is given to technological aspects of film production using controlled variable compositions and properties over the substrate surface due to local impact of radiation of high-energy particles of chemical elements or photons.

### **APPLICATION OF PLATINOID COATINGS OVER REFRACTORY METALS USING VOLATILE FLUORIDES**

E.G.Rakov, M.I.Nikitin

D.M.Mendeleev University of Chemical  
Technology, Moscow

The existing methods for modification of the refractory metals surface by coating it with platinoids are not always practicable.

One of the possible techniques, which is however not investigated to a sufficient extent, is the use of exchange reactions using volatile compounds of platinum group metals:

$nM(k) + mPnX_n(g) \rightarrow mPn(k) + nMX_m(g)$ ,  
where M - the metal to be coated, Pn - a platinoid,  
X - a ligand.

Basic thermodynamic parameters have been selected. For crystalline RuF<sub>3</sub>, RuF<sub>4</sub>, and for gaseous RuF<sub>5</sub>, RuF<sub>6</sub>, Ru<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, Ru<sub>3</sub>F<sub>15</sub> it is recommended to have formation enthalpy at 0 K, amounting to -561,7; -750,8; -821,2; -1673,9 and -2563,7 kJ/mole, respectively. The thermodynamic parameters of the reaction of interest have been calculated.

Within a temperature range from room temperature to 500°C, processes of interaction of powder and compact tungsten and molybdenum with ruthenium pentafluoride have been investigated. The starting temperature of reactions, as well as the composition of volatile and solid reaction products have been determined. It has been demonstrated by what means ruthenium coating can be applied over tungsten; in the case of molybdenum this process is impaired due to formation of lower fluorides.

**STUDY AND MODELLING OF INTERACTION  
OF ELEMENTS IN LAMINATED COMPOSITE  
MATERIALS BASED ON HIGH-MELTING  
METALS**

E.M.Slyusarenko

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow  
State University, Moscow

Processes of interaction diffusion in laminated systems on the basis of high-melting metals (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo) have been investigated. The fundamentals of quantitative description of interaction diffusion processes have been elaborated and the fundamental parameters of theory (partial coefficients of diffusion of components in the systems) have been determined. Virtual model of interaction diffusion processes on the phase boundaries of laminated composite materials has been created and quantitative calculations of interaction of components in working conditions were realised.

**NANOCRYSTALLINE HARDENING OF HARD  
ALLOYS WC-Co WITH AMORPHOUS  
COATING SiC**

A.N.Tchehovoy, V.M.Bychkov\*

Engineering Center REA "Progressive  
Technologies", Moscow

\*Khrunichev State Research & Production Space  
Center, Moscow

Cyclic heat-stroke and new "know-how" are concerned nanocrystalline structure in serial hard alloys WC-Co with unique combination of strength, ductility and density. Amorphous larger SiC have risen abrasion endurance.

Regenerating heat treatment fixes the new as-hardened state of the material with high resistance to operation loading.

Service life hard alloys instrument of new generation with nanocrystallizing structure and amorphous layers SiC is 1,5-2,5 times longer as compared to those used now (standard SU=3882-74); it complies with the worlds standards.

Innovations design has been elaborated.

**PRODUCTION OF POLY- AND  
MONOCRYSTALLINE TUNGSTEN SAMPLES  
BY ELECTROLYSIS OF MOLTEN SALTS**  
A.M.Molchanov, N.O.Esina, O.N.Vinogradov-  
Zhabrov

Institute of High-Temperature Electrochemistry of  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg

The investigations of growth mechanism of poly- and monocristalline tungsten obtained by electrolysis of molten salts are carried out in the Institute of High-Temperature Electrochemistry of Ural Branch of Russian Academy of Science. On basis of these investigations the scientific foundations of technological producing of poly- and monocristalline of different forms and orientations with high grade perfect structures (tubes, crucibles, boat containers, foils) were developed. Such unique properties of monocristalline tungsten as high plasticity, low gassing, stability under plasma and melts of alkaline metals, thermal and irradiation stability and also sharp anisotropy of electron output work make them irreplaceable for the thermoemission transducer of energy, the nuclear energetics and the rocket technics, the containers to obtain the pure materials.

**INVESTIGATION OF THE PHASE EQUILIBRIA  
IN THE Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W SYSTEM  
AT 1375 K**

E.M.Slyusarenko, E.Yu.Kerimov, M.V.Sofin and  
A.E.Chastuhin

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow  
State University, Moscow

The way of polyhedration of multicomponent phase diagrams is offered by means of graphs, which allow to formalize and systematize the phase diagrams. Besides this way makes possible to prognosticate construction of the multicomponent systems on the base of more simple. The polyhedration of the system Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W has been realized. The

experimental investigation shows that multiphase equilibria (where number of phase > 5) don't exist at 1375 K in the system. All phase equilibria (where number of phase = 4 or 5) in the Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W system at 1375 K were established.



---

Тезисы докладов Международной научно-технической конференции “Рений, молибден, вольфрам - перспективы производства и промышленного применения”

Редакционная коллегия:

Тарасов А.В. (главный редактор), Бессер А.Д.,  
Быховская Е.Ю., Ланцева И.И., Нелидова Г.А.

---

Отпечатано в типографии “П-Центр”,  
2,75 печ.л., тираж 100 экз.  
заказ № 104 от 07.04.98г.